Zur Problematik und Aussagekraft der Intensität von Ramanlinien, untersucht an aromatischen Azoverbindungen

Hanns Herbert Hacker

1960

Zur Problematik und Aussagekraft der Intensität von Ramanlinien, untersucht an aromatischen Azoverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Hanns Herbert Hacker
aus Bayreuth

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G.M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 1. 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1. Allgemeine Grundlagen

1.1. Ergebnisse der Theorie der Streuintensität von Ramanlinien
1.2. Vereinfachende Vorstellungen zur qualitativen Bestimmung der Streukoeffizienten von Ramanlinien größerer Moleküle
1.2.1. Die halbklassische Theorie von SCHORYGIN als Grundlage
1.2.2. Einführung von Molekülteilpolarisierbarkeiten (MTP)
1.2.3. Die Streuintensität als schwingungsmechanisches Problem

2. Durchführung der Messungen

2.1. Aufbau eines Ramanspektrometers mit einem He-Ne-6328Å-Laser als Erregerlichtquelle
2.2. Optimale Küvettenanordnung zur Bestimmung des relativen korrigierten Streukoeffizienten an Flüssigkeiten und Lösungen
2.3. Bestimmung und Genauigkeit des relativen korrigierten Streukoeffizienten S bei Lasererregung
2.4. Unzulänglichkeiten und Ausbaumöglichkeiten der gegebenen Meßanordnung
2.5. Die He-Ne-6328Å-erregten Ramanspektren von Stilben, Diphenyl, Azobenzol und 30 seiner Derivate
2.6. Die Hg-c-5461Å-erregten Ramanspektren einiger Verbindungen und die Elektronenabsorptionsspektren im sichtbaren und nahen UV-Bereich

3. Interpretation der gemessenen relativen korrigierten Streukoeffizienten

3.1. Zur Frage des Frequenzfaktors bei Ramanerregung mit verschiedenen Erregerlinien
3.2.1. Der Einfluß von ^{15}N-Markierung und Deuterierung auf den Streukoeffizienten im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Modellrechnung an Azobenzol
3.2.2. Erweiterung der Vorstellungen auf die Moleküle Dichlorazobenzol und Stilben
3.2.3. Zum Brückenmarkierungseffekt an Azobenzolderivaten
3.3. Versuch einer Erklärung der Größenordnung der Streukoeffizienten bei Molekülen vom trans-Stilbentyp
3.3.1. Die Streukoeffizienten der Linien im Bereich der Brückenschwingungen bei 1400 cm^{-1}
3.3.2. Die Streukoeffizienten der Linien im Bereich der Schwingungen bei 1100 cm^{-1}
3.3.3. Die Streukoeffizienten einiger Ringschwingungen
3.4. Zur Aussagekraft des Depolarisationsgrades der Ramanlinien der untersuchten Azoverbindungen

4. Fragen der Schwingungszuordnung und Protonierung an der Azobrücke

4.1.1. Streukoeffizient und Depolarisationsgrad als Hilfsgrößeneiner empirischen Zuordnung
4.1.2. Charakteristische Linien für Moleküle vom trans-Azobenzoltyp
4.2. Nachweismöglichkeiten der Protonierung an der Brücke durch die Ramanspektroskopie
4.2.1. Protonierung an der Azobrücke bei Hydroxyazobenzol
4.2.2. Protonierung an der Brücke bei Benzalanilin und Azobenzol

5. Kritische Wertung der Ergebnisse hinsichtlich ihrer Aussagekraft bezüglich chemischer Fragestellungen

Zusammenfassung

Tabellen

Anhang
Teil A: Die Ramanspektren der untersuchten Verbindungen mit Angabe der Größen ν_j , S und ϱ_n
Teil B: Übersichtsspektren einiger ausgewählter Verbindungen

Einleitung

Mit der Verwendung von Lasern, insbesondere kontinuierlich arbeitenden Gaslasern, als Erregerlichtquellen bekam die Ramanspektroskopie nicht nur neue Arbeitsgebiete hinzu (vgl. BRAND-MÜLLER (13)), es wurden auch die bisherigen bereichert, sei es durch den Bau besserer Meßanordnungen oder die Ausdehnung auf bislang unzugängliche Verbindungsklassen. So durfte man bei dem Bau eines Ramanspektrometers mit He-Ne-6328Å-Laser-Erregung mit Recht hoffen, auch neue Wege zum Fragenkreis der Azoverbindungen zu erschließen, die uns schon vorher als interessante Substanzgruppe erschienen (vgl. HACKER (20)). Wenn wir die Verbindungsklasse, zu der wir Azobenzol, das ihm isoelektronische trans-Stilben sowie Derivate des Azobenzols und im weiteren Sinne Azonaphthalin mit seinen Derivaten zählen, 'interessant' nennen, so aus zwei Gründen: erstens zeichnen sich alle Moleküle durch ein ausgeprägtes Konjugationssystem zwischen den aromatischen Ringen über die Azo-Brücke hinweg aus, das sich in einem in den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums reichenden Absorptionsspektrum mit intensiven Banden widerspiegelt. Dadurch wird zweitens eine Ramanerregung im Sichtbaren außerhalb, nahe am Fuß oder gar in der Flanke der leicht bestimmbaren, langwelligsten Absorptionsbande möglich. Zudem dürfen trans-Stilben, trans-Azobenzol und p-,p'-Diderivate als eben angenommen werden und erlauben durch die ihnen damit eigene C_{2h}-Symmetrie noch eine einfache und überschaubare Normalkoordinatenanalyse.

Die Frage nach den detaillierten Bindungsverhältnissen in Azokörpern und den vielen sich daran anschließenden Problemstellungen seitens der Chemie muß als Fernziel aller spektroskopischen Untersuchungen an Azoverbindungen angesehen werden, das zu erreichen die Ramanspektroskopie einen kleinen Teil beitragen kann. Dazu sind eine Reihe von Aufgaben in der Ramanspektroskopie anzugehen:

1. Ein umfangreiches Spektrenmaterial mit Angaben größtmöglicher Genauigkeit muß erstellt werden.
2. Als Ausgangsverbindung sollte Azobenzol durch eine weitgehend gesicherte Modellrechnung bezüglich seiner Normalkoordinaten

analysiert sein.
3. Neben einer genauen Wellenzahlbestimmung der Ramanlinien sollten ihre Depolarisationsgrade ϱ_n und ihre relativen korrigierten Streukoeffizienten S weitere Bestimmungsgrößen werden, die eindeutige oder richtungweisende Aussagen zulassen.
4. In diesem Zusammenhang könnte der Resonanz-Ramaneffekt auch an komplizierteren Molekülen als spektroskopisches Hilfsmittel Bedeutung erlangen.

Im Rahmen dieses Programms entwickelte sich der Fragenkreis dieser Arbeit, stimuliert durch die Ergebnisse der registrierten Spektren, die zu erhalten es mittels der neu entwickelten Meßanordnung erstmals möglich war. Während durch BURCHARDI (15) die Kristallpulverspektren zahlreicher Azoverbindungen registriert wurden und im Anschluß daran eine Modellrechnung an Azobenzol und p-,p'-Dichlorazobenzol mit dem Ziel der Zuordnung der Schwingungen der totalsymmetrischen Rasse vorgenommen wurde, konnten nunmehr bei den Aufnahmen der Ramanspektren in der gelösten Phase Depolarisationsgrad und relativer korrigierter Streukoeffizient der Ramanlinien bestimmt werden. Die sich dabei ergebenden großen Unterschiede in den Werten dieser Bestimmungsgrößen bei gleichartigen Schwingungen infolge ^{15}N-Markierung in der Brücke, bei Änderung der Substituenten an den Phenylringen oder bei dem Übergang von aromatischen zu aliphatischen Azokörpern veranlaßte uns, Untersuchungen unter Berücksichtigung des Elektronenabsorptionsspektrums zum Zustandekommen der Ramanstreuintensität anzustellen. Dabei ist es unerläßlich, die Ergebnisse neuerer Theorien des Raman-, besonders des Resonanzramaneffektes heranzuziehen.

Da für kompliziertere Molekülsysteme die Aussagen der Theorie als unüberschaubar bezeichnet werden dürfen, zum anderen die vorliegenden Meßdaten wie auch die Ergebnisse der bisherigen Modellrechnung einer völligen Sicherheit entbehren, konnte nur das Ziel dieser Arbeit sein, eine einfache, pauschale Modellvorstellung zu entwickeln, um von dieser 'Arbeitshypothese' aus bestimmte Zusammenhänge aufzuzeigen und richtunggebende Aussagen zu machen, die bei der weiteren Behandlung der gestellten Aufgaben fördernd wirken können.

1. Allgemeine Grundlagen

1.1. Ergebnisse der Theorie der Streuintensität von Ramanlinien

In seiner grundlegenden Arbeit zur 'Theorie der molekularen Lichtstreuung' leitet BEHRINGER (4) aufgrund quantenmechanischer Überlegungen für die Streuintensität I_{MN} des Übergangs vom Zustand M in den Zustand N die Beziehung ab:

$$I_{MN} \sim I_o \nu_\varepsilon^4 \sum_{\varrho,\sigma} |\alpha_{MN,\varrho\sigma}|^2 . \qquad (1)$$

Dabei ist I_o die Intensität der Erregerlinie mit der Wellenzahl ν_o, $\nu_\varepsilon = \nu_o \pm \nu_{MN}$ die Wellenzahl des Übergangs M→N mit der STOKESschen bzw. anti-STOKESschen Ramanverschiebung ν_{MN}. Der Streutensor A_{MN} hat für die Komponente $\alpha_{\varrho\sigma}$ eines molekülfesten kartesischen Koordinatensystems ϱ,σ das Aussehen:

$$\alpha_{MN,\varrho\sigma} \sim \sum_e \sum_v \left[\frac{(\mathcal{M}_\varrho)^{\nu_e \nu_N}_{e e_N} \cdot (\mathcal{M}_\sigma)^{\nu_M \nu}_{e_M e}}{\nu^{\nu_e \nu_M}_{e e_M} - \nu_o + \frac{1}{2} i\hbar \gamma^\nu_e} + \frac{(\mathcal{M}_\varrho)^{\nu_M \nu}_{e_M e} \cdot (\mathcal{M}_\sigma)^{\nu_e \nu_N}_{e e_N}}{\nu^{\nu_e \nu_N}_{e e_N} - \nu_o + \frac{1}{2} i\hbar \gamma^\nu_e} \right] \qquad (2)$$

mit z.B.

$$\mathcal{M}^{\nu_e \nu_N}_{e e_N} = \int_j u^*_{e\nu}(x_j) \cdot \mathcal{M}_{e e_N}(x_j) \cdot u_{e_N \nu}(x_j) \cdot d\tau_j$$

und

$$\mathcal{M}_{e e_N} = \int_i \varphi^*_e(x_i, x_j) \cdot \mathcal{M} \cdot \varphi_{e_N}(x_i, x_j) \cdot d\tau_i \ .$$

Es kennzeichnen e_K das jeweilige Elektronen-, v_K das Schwingungsniveau für den Ausgangs- (Index K=M) und den Endzustand (Index K=N). Die Indizes e und v ohne weitere Indizierung bezeichnen alle möglichen Zwischenzustände. Die Indizes j bzw. i weisen auf die Koordinatenräume der Schwingungs- bzw. Elektroneneigenfunktionen hin. Die Größe $\nu^{\nu_e \nu_K}_{e e_K}$ gibt die Wellenzahl der dazugehörenden Übergänge, γ^ν_e die Dämpfungskonstante an.

In der PLACZEKschen Polarisierbarkeitstheorie (32) wird versucht, so weit wie möglich mit Hilfe klassischer Vorstellungen den Ramaneffekt zu behandeln. Nach Gl. (1) ist für die Intensität der Ramanlinien der Streutensor $A_{MN} = (\alpha_{MN,\varrho\sigma})$ maßgebend, den man,

sofern er reell ist, Polarisierbarkeitstensor nennt. Nach PLACZEK ist die Polarisierbarkeit eine Funktion der jeweiligen Kernkonfiguration, die sich 'entsprechend dem Rhythmus der Kernbewegungen zeitlich ändert'. Die Polarisierbarkeit ($\alpha_{\varrho\sigma}$) wird nach den einzelnen Normalkoordinaten Q_j entwickelt:

$$\alpha_{\varrho\sigma} = (\alpha_{\varrho\sigma})_o + \sum_j \left(\frac{\partial \alpha_{\varrho\sigma}}{\partial Q_j}\right)_o \cdot Q_j + \ldots \qquad (3)$$

Der Index O deutet auf die Gleichgewichtslage hin. PLACZEK zeigt, daß dieses Vorgehen statthaft ist, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Erregerfrequenz ν_o ist groß gegenüber den Kernfrequenzen: $\nu_o \gg \nu_j$, wobei hier ν_j der oben verwendeten Größe ν_{MN} entspricht.
2. Die Elektroneneigenfrequenzen ν_e, z.B. $\nu_{ee_\kappa}^{vv_\kappa}$ in Gl. (2), sind groß gegenüber den Kernfrequenzen: $\nu_e \gg \nu_j$.
3. Die Differenz der Elektroneneigenfrequenzen und der Frequenz des Erregerlichtes ist groß gegenüber den Kernfrequenzen, d.h. $\nu_e - \nu_o \gg \nu_j$.

Durch Bedingung 3. wird aber gefordert, daß die Erregung weit genug entfernt von den langwelligen Elektronenabsorptionsübergängen stattfindet. Wir wollen vorerst annehmen, dies sei erfüllt, und auf die Problematik von Resonanzerregung oder resonanzferner Erregung in Abschnitt 1.2. näher eingehen.

Mit der Annahme, die Bedingungen 1.bis 3. seien hinreichend erfüllt und die Entwicklung (3) kann nach dem linearen Glied abgebrochen werden, was nach PLACZEK für die Rayleighstreuung und die Grundtöne der Ramanstreuung erlaubt ist, läßt sich für die Streuintensität $I(\nu_o - \nu_j)$ der STOKESschen Ramanlinie mit der Wellenzahlverschiebung ν_j (vgl. BRANDMÜLLER-MOSER (8)) der Ausdruck angeben:

$$I(\nu_o - \nu_j) = K \cdot \left(3a_{1j}^2 + \frac{7}{15}\gamma_{1j}^2\right) \qquad (4)$$

mit

$$K = const \cdot I_o \frac{(\nu_o - \nu_j)^4}{\nu_j} g_j \left(1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_j}{k \cdot T}}\right)^{-1}.$$

Diese Beziehung (4) ist abgeleitet für Erregung der Probe mit

senkrecht zur Beobachtungsrichtung polarisiertem Licht, das radialsymmetrisch zur Beobachtungsrichtung auf das Probenrohr fällt. Dabei bestimmen a_{1j}^2 die Spurstreuung und γ_{1j}^2 die Anisotropiestreuung der Normalschwingung j nach den Definitionsgleichungen:

$$a_{1j} = \frac{1}{3}\left\{\left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j}\right)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j}\right)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial Q_j}\right)_0\right\} \tag{5a}$$

und

$$\gamma_{1j}^2 = \frac{1}{2}\left\{\left[\left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j}\right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j}\right)_0\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j}\right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial Q_j}\right)_0\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial Q_j}\right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j}\right)_0\right]^2\right\} \tag{5b}$$

für ein molekülfestes Koordinatensystem x,y,z.
Weiterhin geben g_j in Gl. (4) den Entartungsgrad der j-ten Normalschwingung und T die absolute Probentemperatur an. Der Faktor $\frac{1}{\nu_j}$ rührt von der Nullpunktsamplitude der j-ten Normalschwingung her.

Da in der Ramanspektroskopie üblicherweise der relative korrigierte Streukoeffizient S als Maß für die Intensität einer Ramanlinie angegeben wird, sei hier kurz auf seinen Zusammenhang mit der bisher verwendeten Streuintensität $I(\nu_0 - \nu_j)$ eingegangen. S gibt die Intensität einer Ramanlinie bezogen auf die Intensität der Linie 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff an, die für die im sichtbaren Bereich des Spektrums liegenden Erregerlinien nach dem Ergebnis eigener Messungen als konstant angesehen werden darf. Man kann demnach anstelle von Gl. (4) schreiben:

$$S(\nu_0 - \nu_j) \sim I(\nu_0 - \nu_j) \sim (3a_{1j}^2 + \tfrac{7}{15}\gamma_{1j}^2)\,. \tag{6}$$

Schließlich soll an dieser Stelle der Depolarisationsgrad einer Ramanlinie definiert werden, der sich mit den Gln. (5a) und (5b) zu

$$\rho_n = \frac{6\gamma_{1j}^2}{45a_{1j}^2 + 7\gamma_{1j}^2} \tag{7}$$

ergibt und der zur Abschätzung oder Kontrolle der Größe der drei Diagonalglieder des Tensors $(\alpha_{\rho\sigma})$ herangezogen werden kann (Abschnitt 3.4.).

1.2. Vereinfachende Vorstellungen zur qualitativen Bestimmung der Streukoeffizienten von Ramanlinien größerer Moleküle

Die im vorangehenden Abschnitt wiedergegebenen Beziehungen zur exakten Bestimmung der Streuintensität von Ramanlinien entbehren einer praktischen Anwendbarkeit solange einerseits die Matrixelemente $\mathcal{M}^{\gamma_K \gamma}_{e_K e}$ nicht bekannt sind, zum anderen die Kenntnis aller einzelnen Schwingungsübergänge im Elektronenabsorptionsspektrum bei fast allen Molekülen fehlt. Dadurch können nicht einmal die Resonanznenner, für deren Bestimmung noch die Kenntnis der Dämpfung nötig wäre, exakt berechnet werden. Die Versuche vieler Autoren (3,16,17,23,35,38), das Verhalten der Ramanlinienintensität bei Annäherung der Erregerlinie an den langwelligsten Elektronenabsorptionsübergang zu untersuchen, ergaben, von wenigen Ausnahmen bei einfachen Molekülen abgesehen, nur qualitative Aussagen.

Aufgrund der erhaltenen Meßergebnisse unserer Untersuchungen an Molekülen vom Typ des trans-Azobenzols, die uns z.B. die Auswirkung der Veränderung der Normalkoordinate bei Markierung mit ^{15}N auf die Größe der Streuintensität einer Ramanlinie zu studieren erlauben, wollen wir unter einigen, noch zu begründenden Vernachlässigungen, einfache Vorstellungen in Form einer Arbeitshypothese entwickeln, die durch die zumindest in der Richtung stimmende Wiedergabe von Meßdaten ihre Bestätigung seitens des Experiments erhält. Der Weg dazu geht aus vom Experiment über durch das Experiment nahegelegte Annahmen zu einer aus der exakten Theorie nur noch teilweise ableitbaren Darstellung.

1.2.1. Die halbklassische Theorie von SCHORYGIN als Grundlage

Wir wenden uns Gl. (2) des vorangehenden Abschnittes 1.1. zu und wollen die Bedingungen diskutieren, unter denen eine Vereinfachung des Streutensors A_{MN} möglich ist, der im allgemeinen komplex und nicht symmetrisch ist, bedingt durch die in den Eigenfunktionen beliebig anzunehmenden Phasenfaktoren. Allein unter der Bedingung I, daß Rayleighstreuung eines nichtentarteten Systems vorliegt, wird der Streutensor A_{KK} reell und ist dann auch symmetrisch. Damit gilt die Beziehung (1) dann aber im strengen Sinne nur für Rayleighstreuung unter Vernachlässigung von

Spin und äußerem Magnetfeld (reeller Hamiltonoperator!). Weiterhin wurde als Bedingung II bei der Herleitung von Gl. (1) vorausgesetzt, daß die Hauptrichtungen der raum- und molekülfesten Koordinatensysteme zusammenfallen, was nur der Fall ist, wenn die Moleküle im Probenvolumen gleich orientiert wären. Diese Bedingung ist bei Proben in der Gas- oder Flüssigkeitsphase nicht erfüllt. Als Bedingung III wollen wir die Forderung ansehen, daß im Resonanznenner des 'Frequenzfaktors' die Dämpfung γ_e^v vernachlässigbar ist, was bei nichtresonanter Erregung sinnvoll wird. Mit diesen wesentlichen Einschränkungen erhält man nach leicht zu vollziehenden Zwischenrechnungen (4) für die Komponenten in der Hauptdiagonale des Streutensors Λ_{KK}:

$$\alpha_{gg,KK} \sim \sum_e \sum_v \frac{\nu_{ee_K}^{vv_K}}{\left(\nu_{ee_K}^{vv_K}\right)^2 - \nu_o} \left| \left(\mathcal{M}_g\right)_{ee_K}^{vv_K} \right|^2 . \qquad (8)$$

In seiner 'halbklassischen Theorie' des Ramaneffektes knüpft SCHORYGIN (32) an Beziehung (8) an. Er geht von der Annahme aus, daß die Schwingungsquantenzahl v des Elektronenanregungszustandes e sich annähernd als stetige und eindeutige Funktion der Kernauslenkung Q zuordnen läßt (Franck-Condon-Prinzip). Alle mit v indizierten Größen in Gl. (8) werden dadurch funktional von Q abhängig:

$$\nu_{ee_K}^{vv_K} = \nu(Q); \quad \left(\mathcal{M}_g\right)_{ee_K}^{vv_K} = \mathcal{M}_g(Q) . \qquad (9)$$

Neben den oben genannten Bedingungen I bis III nimmt SCHORYGIN noch weitere Vereinfachungen vor: IV. Die Erregerfrequenz ν_o sei nur wenig kleiner als $\nu_{ee_K}^{vv_K}$. V. Dem Elektronenniveau e sind keine weiteren Niveaus benachbart und es sei ferner VI. $\nu_o \gg \nu_{gg}^{1o}$, so gilt $\nu_{eg}^{vo} \approx \nu_{eg}^{vl}$, wobei der Index g das Elektronengrundniveau angibt und die Indizes O und 1 die Schwingungsniveaus O und 1 des Elektronengrundzustandes g bezeichnen.

SCHORYGIN hält grundsätzlich an der Entwickelbarkeit der Polarisierbarkeit nach Gl. (3) fest, indem er sich auf die funktionale Abhängigkeit nach Gl. (9) stützt, und gewinnt die Ableitungen $\partial\alpha_{gg}/\partial Q_j$ durch formale Differentiation der quantenmechanisch abgeleiteten Beziehung (8). Bezeichnet man mit r alle Quantenzahlen der Zwischenzustände, so erhält man:

$$\frac{\partial \alpha_{gg,gg}}{\partial Q_j} \sim \sum_r \left\{ \frac{\nu_{rg}}{\nu_{rg}^2 - \nu_o^2} \cdot \frac{\partial}{\partial Q_j} \left| (\mathcal{M}_g)_{rg} \right|^2 - \frac{\nu_{rg}^2 + \nu_o^2}{(\nu_{rg}^2 - \nu_o^2)^2} \left| (\mathcal{M}_g)_{rg} \right|^2 \frac{\partial \nu_{rg}}{\partial Q_j} \right\}_{Q_j = 0} . \quad (10)$$

In der Theorie von SCHORYGIN, die die Verhältnisse bei Ramanerregung im 'Vorresonanzgebiet' wiederzugeben versucht, spielt im wesentlichen nur der zweite Term von Gl. (10) eine Rolle, d.h. die Streuintensität folgt dann der Beziehung:

$$I(\nu_o - \nu_j) \sim \frac{(\nu_o - \nu_j)^4}{\nu_j} \cdot \frac{(\nu_{kg}^2 + \nu_o^2)^2}{(\nu_{kg}^2 - \nu_o^2)^4} := \frac{(\nu_o - \nu_j)^4}{\nu_j} \cdot f_2^2 . \quad (11)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß nur ein Elektronenniveau als Zwischenzustand, also r =k, eine Rolle spielt, was in Gl. (10) bedeutet, daß die Summation über r entfällt. Auf den ersten Term der Gl. (10) ist die PLACZEKsche Polarisierbarkeitstheorie aufgebaut, die die Ramanstreuung bei resonanzferner Erregung beschreibt. Hier gilt folgende Frequenzabhängigkeit der Streuintensität:

$$I(\nu_o - \nu_j) \sim \frac{(\nu_o - \nu_j)^4}{\nu_j} \cdot \frac{\nu_{kg}^2}{(\nu_{kg}^2 - \nu_o^2)^2} := \frac{(\nu_o - \nu_j)^4}{\nu_j} \cdot f_1^2 . \quad (12)$$

Schwierigkeiten bereitet die exakte Abgrenzung von Resonanzferne, Resonanznähe oder strenger Resonanzerregung. Wie wir in Abschnitt 3.1. zeigen werden, spielt bei den von uns gewählten Erregungsbedingungen für die untersuchten Verbindungen der erste Term von Beziehung (10) die bestimmende Rolle, so daß wir uns im Folgenden darauf beschränken können.

Bevor wir uns dem Zusammenhang zwischen dem relativen korrigierten Streukoeffizienten S und der nach Gl. (10) unter Berücksichtigung des ersten Terms gegebenen Streuintensität zuwenden, möchten wir noch zwei Annahmen machen, die es ermöglichen, experimentell zugängliche Größen in die Streuformel einzubeziehen. Zur Berechnung der Matrixelemente $(\mathcal{M}_g)_{rg}$ aus den Daten des Absorptionsspektrums, wobei wir hier besonders wegen seines großen Einflusses an das Elektronenabsorptionsspektrum denken, wollen wir die von BUYKEN (16,17) auf quantenmechanischer Grundlage abgeleitete Beziehung (13a) bzw. (13b) verwenden. Es sei $\chi_g(\nu_{rg})$

der molare Extinktionskoeffizient (hier gleich dem dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten), wobei der Index ϱ auf die Polarisation des Elektronenübergangs bezüglich des molekülfesten Koordinatensystems hinweist, γ_{rg} die Halbwertsbreite der Bande und $\nu_{rg,o}$ die Maximumswellenzahl ist, so ergibt sich bei Kenntnis der Peak-Absorption $\chi(\nu_{rg,o})$ in der bei (17) angegebenen Form:

$$|(\mathfrak{M}_\varrho)_{rg}|^2 = \text{const} \cdot \frac{\chi_\varrho(\nu_{rg,o})}{\nu_{rg,o}} \gamma_{rg} := X_{\varrho,r} \quad , \tag{13a}$$

oder für die integrale Extinktion:

$$|(\mathfrak{M}_\varrho)_{rg}|^2 = \text{const}' \cdot \frac{\int \chi_\varrho(\nu_{rg,o})\, d\nu}{\nu_{rg,o}} := X_{\varrho,r} \cdot \tag{13b}$$

Durch diese Beziehungen ist eine Verknüpfung zwischen dem Übergangsmoment $(\mathfrak{M}_\varrho)_{rg}$, das wir als funktional abhängig von Q nach Gl. (9) erkannten, und den Daten des zugeordneten Elektronenübergangs gegeben, wobei über alle Schwingungsbanden summiert ist und damit $X_{\varrho,r}$ nicht mehr von Q abhängt. In Abschnitt 1.2.3. werden wir die Annahmen diskutieren, die eine Verknüpfung nach (13a) bzw. (13b) möglich machen. Zu diesem Vorgehen veranlassen uns die experimentellen Ergebnisse, da selbst bei Tieftemperaturabsorptionsspektren oder Messungen in der Gasphase beispielsweise Stilben oder Azobenzol eine für genaue Rechnungen im Sinne BUYKENs (16) unzureichend aufgelöste Schwingungsstruktur zeigen. Zudem erscheint es uns problematisch, Ergebnisse von Absorptionsmessungen an Gasen oder in der festen Phase bei $77^{\circ}K$ mit Messungen in der flüssigen bzw. Lösungsphase zu korrelieren. Andererseits können wir mit den obigen Beziehungen und mit der Berücksichtigung einer einzigen Absorptionsbande nach der Vorstellung SCHORYGINs die Frequenzfaktoren f_1 und f_2 in Gl. (11) bzw. (12) näherungsweise leicht berechnen und mit dem Intensitätsanstieg einer Ramanlinie bei Annäherung der Erregerlinie an die Absorptionsbande vergleichen.

Der durch Gl. (6) definierte relative korrigierte Streukoeffizient S der j-ten Normalschwingung läßt sich durch die Diagonalelemente eines reellen und symmetrischen Polarisierbarkeitstensors $(\alpha_{\varrho\varrho}) \equiv (\alpha_\varrho)$ mit $\varrho = x,y,z$ folgendermaßen ausdrücken:

$$S(\nu_o-\nu_j)\sim\left\{22\sum_{\varrho}\left(\frac{\partial\alpha_{\varrho}}{\partial Q_j}\right)_o^2+\frac{3}{2}\sum_{\varrho\neq\sigma}\left(\frac{\partial\alpha_{\varrho}}{\partial Q_j}\cdot\frac{\partial\alpha_{\sigma}}{\partial Q_j}\right)_o\right\}\ . \qquad (14)$$

Setzen wir nun für $\frac{\partial\alpha_{\varrho}}{\partial Q_j}$ in Gl. (14) die mittels Gl. (10) berechenbaren Ableitungen $\frac{\partial\alpha^{(k)}_{\varrho\varrho,\varrho\varrho}}{\partial Q_j}\equiv\frac{\partial\alpha^{(k)}_{\varrho}}{\partial Q_j}$, wobei (12) auf die jeweils zu berücksichtigende einzige Elektronenabsorptionsbande hinweist, so erhalten wir den oben gesuchten Zusammenhang. Das Quadrat des Frequenzfaktors $f_1^{(k)}$ kann dabei vor den Ausdruck in der geschweiften Klammer gesetzt werden, und man erhält anstelle von Gl. (14):

$$S(\nu_o-\nu_j)\sim(f_1^{(k)})^2\cdot\left\{\sum_{\varrho}\left(\frac{\partial}{\partial Q_j}|(\mathcal{M}_{\varrho})_{xg}|^2\right)_o^2+\frac{3}{44}\sum_{\varrho\neq\sigma}\left(\frac{\partial}{\partial Q_j}|(\mathcal{M}_{\varrho})_{xg}|^2\cdot\frac{\partial}{\partial Q_j}|(\mathcal{M}_{\sigma})_{xg}|^2\right)_o\right\}. \qquad (15)$$

Wie sich später bei der Interpretation der Meßergebnisse zeigen wird, darf in vielen Fällen im wesentlichen mit einer einzigen Komponente $|(\mathcal{M}_{\varrho})_{xg}|^2$ gerechnet werden. Gl. (15) vereinfacht sich dann erheblich. Diese Vereinfachungen sind aber erst aufgrund weitergehender Vorstellungen möglich, die wir im folgenden Abschnitt erläutern werden.

1.2.2. Einführung von Molekülteilpolarisierbarkeiten (MTP)

Die Gesamtpolarisierbarkeit α und der sie beschreibende Tensor $(\alpha_{\varrho\sigma})$ bei einem Molekül vom Typ des Azobenzols ist geschlossen mit unserem derzeitigen Wissen quantenmechanisch nicht berechenbar. Wir denken uns deshalb die Gesamtpolarisierbarkeit des Moleküls im Grundzustand formal in 'Molekülteil-Polarisierbarkeiten (MTP)' zerlegt, die einerseits bestimmten Elektronenübergängen, z.B. den π-π^*-Übergängen und andererseits gewissen Atomgruppen oder Molekülteilen, z.B. der (≥C-N=N-C≤)-Gruppe, zuzuordnen sind. Diese Vorstellung, im Grundzustand eine rein formale Zerlegung, erhält erst ihren anschaulichen Sinn, wenn wir den Übergang zum angeregten Elektronenzustand betrachten. Hier sehen wir das gesamte Elektronensystem zerlegt in Teilsysteme, die jeweils auf eine Atomgruppe lokal beschränkt in den ersten angeregten Zustand, z.B. π^*-Zustand, übergehen. Während wir also im Grundzustand ein über das ganze Molekül sich erstreckendes π-Elektronensystem vorliegen haben, werden für die einzelnen Elektronenübergänge, denen wir bestimmte Absorptionsbanden zuordnen wollen, nur begrenzte

Elektronensysteme angeregt, z.B. die π-Elektronen der Brücke beim π-π^*-Übergang. Dieses Teilsystem gibt uns nun die Molekülteilpolarisierbarkeit der Azobrücke oder anschaulich ausgedrückt, bei einem Elektronenübergang wird nur lokal die Elektronenverteilung und damit die Polarisierbarkeit verändert. Diese Vorstellungen werden durch die Tatsache nahegelegt, daß für bestimmte Normalschwingungen des Moleküls, die sich auf Molekülteile beschränken, ganz bestimmte Elektronenübergänge heranziehen lassen, wie bei der Diskussion der Meßergebnisse unter 3.1. noch zu zeigen ist. Damit entfernen wir uns aber von den Vorstellungen der Theorie der Resonanz von Grenzstrukturen, wie sie etwa von WHELAND (41) dargestellt wird. Wir fassen als Ergebnis zusammen: Die Gesamtpolarisierbarkeit α ergibt sich additiv aus den Molekülteilpolarisierbarkeiten α_k, wobei der Index k sowohl einen bestimmten Molekülteil wie auch einen bestimmten Elektronenübergang bezeichnet:

$$(\alpha_\varrho) = \sum_k (\alpha_\varrho)_k \quad mit \quad \alpha_{\varrho,k} \sim f_1^{(\omega)} \cdot |(\mathcal{M}_\varrho)_{kg}|^2 ; \tag{16}$$

wobei die zur Herleitung von Gl. (10) aus Gl. (8) gemachten Einschränkungen gelten.

Das hier vorgetragene Konzept der Molekülteilpolarisierbarkeiten ermöglicht ein Verstehen des unterschiedlichen Ansteigens der Intensitäten verschiedener Ramanlinien bei Änderung der Erregerlinienwellenzahl aufgrund der verschiedenen wirksamen Elektronenübergänge und der damit gegebenen unterschiedlichen Resonanznenner (vgl. Gl. (11) und (12)). Als weiteren Vorteil dieser Vorstellung, die das Molekül bezüglich der Elektronenübergänge aufgeteilt annimmt, ergibt sich die Möglichkeit, die Polarisation der Elektronenübergänge in den Polarisierbarkeitstensor $(\alpha_\varrho)_k$ mit einzubeziehen, woraus sich wertvolle Aufschlüsse gerade bezüglich des Depolarisationsgrades ergeben werden (vgl. Abschnitt 3.4.). Wir möchten jedoch an dieser Stelle schon darauf hinweisen, daß die Normalschwingungen meist vom 'gemischten Typ' sein werden, besonders bei größeren Molekülen und vornehmlich bei Nicht-Gruppenschwingungen, die also die Berücksichtigung mehrerer MTP verlangen und damit die Berücksichtigung mehrerer Absorptionsbanden bei der Berechnung der Streuintensität. Von Interesse

scheint uns dabei das Ergebnis, daß bei der entwickelten Vorstellung die einschränkenden Voraussetzungen der Theorie SCHORYGINs nicht verletzt werden. Das Problem der gegenseitigen Beeinflussung der MTP sehen wir dadurch umgangen, daß infolge der engen Beziehung Elektronenübergang $k \rightarrow (MTP)_k$ diese implizit bereits in den Daten des Absorptionsspektrums enthalten ist.

1.2.3. Die Streuintensität als schwingungsmechanisches Problem

Bei der schwingungsmechanischen Behandlung eines Moleküls (37,42) wird eine bestimmte Geometrie und die damit gegebene Punktgruppe aufgrund chemischer und spektroskopischer Ergebnisse vorausgesetzt. Die Normalkoordinatenanalyse, die speziell für Azobenzol von BURCHARDI (15) durchgeführt wurde, versucht auf dem Iterationswege Valenz- und Deformationskraftkonstanten so anzupassen, daß die errechneten Schwingungsfrequenzen mit den gemessenen optimal übereinstimmen. Durch die Kraftkonstanten werden die chemischen Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen schwingungsmechanisch wiedergegeben. Durch den Wert der Kraftkonstanten erhalten wir einen groben Hinweis auf die Art der Bindung und können z.B. abschätzen, wie weit und auf welche Weise sich ein π-Elektronensystem über eine Atomgruppe erstreckt.

Für die Berechnung der Streuintensität einer Ramanlinie, die wir der Normalschwingung j zuordnen, benötigen wir aber gemäß den Bezeichnungen (14) bzw. (15) die Ableitungen der Komponenten der MTP $\alpha_{g,k}$ nach der Normalkoordinate Q_j. Andererseits ist es unser Ziel, Veränderungen der Streuintensität bei Veränderungen der Normalkoordinate z.B. infolge Isotopenmarkierung zu studieren und, soweit möglich, zu erklären. Hierzu wollen wir die Hilfestellung der Modellrechnung in ähnlicher Weise nutzen, wie dies WOLKENSTEIN und ELJASCHEWITSCH (43) oder LONG (27) bei ihrer Theorie der Bindungspolarisierbarkeit tun. Die Modellrechnung liefert uns in Form der L-Matrix die Umrechnung der inneren Koordinaten R_i in die Normalkoordinaten Q_j:

$$R_i = \sum_j L_{ij} Q_j \,, \qquad (17)$$

oder nach kurzer Zwischenrechnung:

$$\frac{\partial}{\partial Q_j} = \sum_i L_{ij} \frac{\partial}{\partial R_i} \quad , \tag{17a}$$

Wir möchten für unsere einfache Darstellung trotz begründeter Einwände (28,29) anstelle der Symmetriekoordinaten mit dem System der inneren Koordinaten R_i rechnen, da wir den Vorteil der damit verbundenen Anschaulichkeit über die dadurch gemachten Fehler oder Vernachlässigungen stellen.

Des weiteren gibt uns die Normalkoordinatenanalyse den sogenannten PED-Wert (Potential-Energy-Distribution) an die Hand, der, anschaulich ausgedrückt, die Energieanteiligkeit einer Kraftkonstanten $f_\varkappa$ bezüglich der inneren Koordinaten $R_i^{(\varkappa)}$ bei einer Normalschwingung Q_j angibt. Seine Definition ist gegeben durch (42):

$$2V = \sum_j \Lambda_j Q_j^2 = \sum_j \left\{ (\Lambda_{exp})_j Q_j^2 \sum_\varkappa P_{j\varkappa} \right\} , \tag{18}$$

wobei

$$P_{j\varkappa} = \frac{1}{(\Lambda_{exp})_j} \left(\frac{\partial}{\partial f_\varkappa} \Lambda_j \right) \cdot f_\varkappa = J_{j\varkappa} \cdot f_\varkappa ,$$

mit $\Lambda = 4\pi^2 c^2 \nu_j^2$ = Eigenwert der Schwingung j, $f_\varkappa$ = Kraftkonstante der inneren Koordinate $R_i^{(\varkappa)}$ (Valenz- oder Winkelkräfte) und $J_{j\varkappa}$ = Element der Jakobi-Matrix. Der PED-Wert der verschiedenen Kraftkonstanten bei einer Normalschwingung j ist im Rahmen unseres Konzepts der MTP von großer Bedeutung, da er uns angibt, inwieweit die Bindungen einer Atomgruppe die Normalschwingung j bestimmen, d.h. inwieweit von einer Charakteristizität der Normalschwingung bezüglich der Atomgruppe gesprochen werden darf. So stellen die PED-Werte ein zweites Kriterium neben dem Intensitätsanstieg bei Annäherung der Erregerlinie an die langwelligsten Absorptionsbanden dar, wenn die Frage zu klären ist, ob die Intensität einer Normalschwingung in erster Näherung allein durch eine MTP und der ihr zugeordneten Absorptionsbande beschreibbar ist.

Mittels Gl. (17a) kann die Ableitung nach der Normalkoordinate bei Kenntnis der L-Matrix in die Ableitung nach den inneren Koordinaten umgeschrieben werden, wobei jedoch sinngemäß nur jene zu berücksichtigen sind, deren Index i eine zum Molekülteil k gehörende innere Koordinate bezeichnet. Mit dieser Einschränkung gilt:

$$\frac{\partial \alpha_{g,k}}{\partial Q_j} = \sum_{i \in (k)} L_{ij} \frac{\partial \alpha_{g,k}}{\partial R_i} \quad . \tag{19}$$

Die MTP α_k können wir uns aus Bindungspolarisierbarkeiten a_v additiv zusammengesetzt denken, die sowohl Bindungs- wie auch Winkeldeformationspolarisierbarkeiten des Molekülteils k beschreiben und damit jeweils einer bestimmten Kraftkonstante wie auch einer inneren Koordinate zuzuordnen sind mit der Beziehung:

$$\frac{\partial a_v}{\partial R_i} \begin{cases} \neq 0 \text{ für } v = i \\ = 0 \text{ für } v \neq i \end{cases} \tag{20}$$

Damit läßt sich die Ableitung von $\alpha_{g,k}$ nach Q_j auch in der Form angeben:

$$\frac{\partial \alpha_{g,k}}{\partial Q_j} = \sum_{i \in (k)} L_{ij} \frac{\partial a_{g,i}}{\partial R_i} \quad . \tag{21}$$

Die Gleichungen (19) und (21) führen uns an eine Grenze, von der an weitere Aussagen unmöglich erscheinen, da sowohl die Größen $\partial \alpha_{g,k} / \partial R_i$ wie auch die Ableitungen der Komponenten der Bindungspolarisierbarkeiten $\partial a_{g,i} / \partial R_i$ bei den von uns untersuchten Molekülen unbekannt und auch nicht abschätzbar sind. Die einzige experimentell zugängliche Größe, die wir aufgrund unseres Konzepts der MTP mit $\alpha_{g,k}$ in Beziehung bringen können, ist die durch die Maximumswellenzahl dividierte Oszillatorenstärke der k-ten Elektronenabsorptionsbande $X_{g,k}$ bei Berücksichtigung ihrer Polarisation. $X_{g,k}$ setzen wir nach Gl. (13a) bzw. (13b) proportional dem Quadrat der Summe aus dem reinen elektronischen Übergangsmoment und aller zugehörigen Schwingungsübergangsmomente. Damit kennen wir zwar eine Beziehung zwischen der statischen Polarisierbarkeit des Molekülteils und den Daten der zugeordneten Elektronenabsorptionsbande, was die Bestimmung des Frequenzfaktors $f_l^{(k)}$ möglich macht, wir kennen aber nicht die funktionale Abhängigkeit der MTP von Q_j bzw. von den inneren Koordinaten R_i des Molekülteils k.

Die Erkenntnis, die Grenze der Aussagekraft einer noch annähernd exakten Theorie erreicht zu haben, ohne damit die in Teil 3 aufgeführten Ergebnisse der Intensitätsmessungen an markiertem Azobenzol beschreiben zu können, veranlaßt uns, in Form einer hypothetischen Annahme, anstelle von Beziehung (19), eine empirisch gefundene Beziehung unter Verwendung des oben definierten PED-Wertes anzugeben:

$$\frac{\partial \alpha_{g,k}}{\partial Q_j} \sim f_1^{(k)} \cdot X_{g,k} \cdot \sum_{i \in (k)} L_{ij} \sqrt{P_{ij}} \,. \qquad (22)$$

In Abschnitt 3.2.1. werden wir diese Beziehung anhand der experimentellen Größen im Rahmen der erreichbaren Meßgenauigkeit und der Ergebnisse der zweifellos noch nicht endgültigen Modellrechnungen prüfen. Dabei möchten wir keineswegs eine gewisse Problematik der Beziehung (22) verhehlen, die in dem Unvermögen begründet liegt, diese herzuleiten. Es wird vermutet, daß im Falle einer strengen Ableitung der PED-Wert P_{ij} durch eine Größe zu ersetzen sein wird, die bei einer genaueren Berechnung der Matrixelemente den Einfluß der Elektronenabsorptionsbande oder bestimmter Schwingungsbanden derselben beschreibt und nur ein dem PED-Wert ähnliches Verhalten zeigt. Dazu sei kurz folgende Überlegung vermerkt: Gl. (22) läßt sich unter Berücksichtigung von Gl. (13a) und (16) anschreiben:

$$\frac{\partial |(m_g)_{kg}|^2}{\partial Q_j} \sim X_{g,k} \cdot \sum_{i \in (k)} L_{ij} \sqrt{P_{ij}} \,. \qquad (22a)$$

Andererseits gilt:

$$\frac{\partial}{\partial Q_j} |(m_g)_{kg}|^2 = 2\,|(m_g)_{kg}|_0 \cdot \frac{\partial}{\partial Q_j} |(m_g)_{kg}| \,, \quad mit\ |(m_g)_{kg}|_0 = \sqrt{X_{g,k}} \,. \qquad (23)$$

Um das für die j-te Normalschwingung wirksame Matrixelement zu erhalten, machen wir anstelle einer Taylorentwicklung folgenden Ansatz, wobei die funktionale Abhängigkeit der Größe $|(m_g)_{kg}|$ von Q_j angenommen wird:

$$|(m_g)_{kg}|_{(j)} = |(m_g)_{kg}|_0 + \lambda_j\, |(m_g)_{kg}|_0 Q_j + \dots \,, \qquad (24)$$

wobei wir λ_j als eine Art Störungsparameter ansehen möchten. Der Vergleich mit der entsprechenden Taylorentwicklung ergibt bei Gültigkeit der Entwicklung (24), daß die Ableitung nach Q_j durch das Glied $\lambda_j \cdot |(m_g)_{kg}|_0$ formal ersetzt werden kann. Man könnte dies anschaulich etwa so verstehen, daß λ_j einen eben für die j-te Normalschwingung wirksamen Teil des Matrixelementes $|(m_g)_{kg}|_0$ angibt, das alle möglichen Schwingungsübergangsmomente neben dem reinen elektronischen Übergangsmoment enthält. Damit erhalten wir anstelle von Gl. (23):

$$\frac{\partial}{\partial Q_j}|(\mathcal{M}_\varrho)_{kg}|^2 = 2\cdot\sqrt{X_{\varrho,k}}\cdot\lambda_j\sqrt{X_{\varrho,k}} = \lambda_j\cdot X_{\varrho,k}\ , \qquad (25)$$

oder für das System der inneren Koordinaten; $\lambda_j = f(Q_j)$:

$$\frac{\partial}{\partial Q_j}|(\mathcal{M}_\varrho)_{kg}|^2 = 2\cdot X_{\varrho,k}\cdot\sum_{i\in(k)}\lambda_{ij}\ . \qquad (26)$$

Dabei ist wiederum die Vorstellung verwendet worden, daß einer Atomgruppe mit bestimmten R_i mit $i\in(k)$ ein Elektronenübergang zuzuordnen ist. Die Gl. (26), die aufgrund einer Plausibilitätsbetrachtung angeschrieben wurde und der Gl. (22a) formal gleich ist, soll zeigen, daß es nicht völlig unmöglich erscheint, Gl. (22a) abzuleiten, wenn auch mit einer etwas anderen Bedeutung der Größe P_{ij}.

Es bleibt noch die Aufgabe, unter Zugrundelegung der empirisch nahegelegten hypothetischen Gl. (22) die Beziehung zum relativen korrigierten Streukoeffizienten S herzustellen. Nach unserem Konzept der MTP ergibt sich S als Summe über alle Anteile $S^{(k)}$ bei strenger Berücksichtigung aller MTP_k. Im Hinblick auf die in Teil 3 zu gebende Interpretation der Meßergebnisse, bei der nur für die Azobrücke typische Normalschwingungen und deren Streukoeffizienten diskutiert werden, wobei also in erster Näherung allein die MTP der Azobrücke (k) bestimmend sein wird, dürfen wir annehmen, daß

$$S(\nu_0-\nu_j) \approx S^{(k)}(\nu_0-\nu_j)\ . \qquad (27)$$

Mit der Abkürzung $N^{(j)}_{\varrho,k} \equiv \sum_{i\in(k)} L_{ij}\cdot\sqrt{P_{ij}}$ ergibt sich mit den Beziehungen (22a) und (27) entsprechend Gl. (15) für die Streukoeffizienten der typischen Brückenschwingungen:

$$S(\nu_0-\nu_j) \sim (f_1^{(k)})^2\cdot\left\{\sum_\varrho (N^{(j)}_{\varrho,k}\cdot X_{\varrho,k})^2 + \frac{3}{44}\sum_{\varrho\neq\sigma}(N^{(j)}_{\sigma,k}\cdot X_{\sigma,k}\cdot N^{(j)}_{\varrho,k}\cdot X_{\varrho,k})\right\}. \qquad (28)$$

Unter der Voraussetzung, daß die MTP der Azogruppe im wesentlichen durch eine einzige Komponente ϱ' bezüglich des molekülfesten Koordinatensystems bestimmt wird, was die strenge Polarisation des zugeordneten π-π^*-Übergangs nahelegt, vereinfacht sich Gl. (28) in folgender Weise, wenn wir noch die Wurzel der reellen Größen ziehen:

$$\sqrt{S(\nu_0-\nu_j)} \sim f_1^{(k)}\cdot N^{(j)}_{\varrho',k}\cdot X_{\varrho',k} = f_1^{(k)}\cdot X_{\varrho',k}\cdot\sum_{i\in(k)} L_{ij}\sqrt{P_{ij}}\ . \qquad (29)$$

Die Beziehungen (28) und (29) werden wir als Grundlage bei der Interpretation der erhaltenen Meßergebnisse in Teil 3 heranziehen und die Verträglichkeit der von uns entwickelten Arbeitshypothese mit ihren groben Vernachlässigungen und teils nur empirisch begründeten Annahmen zeigen. Die wesentlichen Punkte unserer vereinfachenden Vorstellung, die zu den Gln. (28) bzw.(29) führen, seien kurz zusammengefaßt:

1. Die halbklassische Theorie von SCHORYGIN wird zur Vereinfachung der quantenmechanischen Streuformel herangezogen. Mit der noch im Folgenden zu belegenden Annahme, daß bei den von uns benutzten Erregungsbedingungen allein der PLACZEKsche Term eine Rolle spielt, wird die Verknüpfung mit der PLACZEKschen Polarisierbarkeitstheorie hergestellt.
2. Die Gesamtpolarisierbarkeit der Moleküle vom Typ des trans-Azobenzols wird als Summe von Molekülteilpolarisierbarkeiten dargestellt, denen ein bestimmter Elektronenübergang zugeordnet werden kann. Die Streuintensität typischer Gruppenschwingungen wird durch die MTP der entsprechenden Atomgruppe bestimmt. Über den Grad, wie stark eine Normalschwingung dem Einfluß der schwingungsmechanischen Größen einer Atomgruppe unterliegt, wie sehr sie also den Charakter einer Gruppenschwingung hat, geben die PED-Werte der Kraftkonstanten der der Atomgruppe angehörenden Bindungen Auskunft.
3. Das Übergangsmoment $|\mathcal{M}_{rg}|$ des reinen Elektronenübergangs einschließlich der Schwingungsübergänge wird verknüpft mit der Oszillatorenstärke des in Absorption bestimmten Elektronenübergangsmomentes mit allen zugehörigen und auch nicht abtrennbaren Schwingungsübergangsmomenten.
4. Die Unmöglichkeit, mit den Aussagen einer erheblich vereinfachten Theorie die Meßergebnisse verstehen zu können, gab Anlaß zur Aufstellung einer Beziehung für die Streuintensität einer Ramanlinie in Form einer empirisch nahegelegten Arbeitshypothese, die wesentliche Anleihen bei der Normalkoordinatenanalyse macht, wodurch die Streuintensität teilweise ein schwingungsmechanisches Problem wird.

2. Durchführung der Messungen

2.1. Aufbau eines Ramanspektrometers mit He-Ne-6328Å-Laser als Erregerlichtquelle

Vor rund zwei Jahren, es waren bereits einige Arbeiten mit Lasern als Ramanerregerlichtquellen erschienen, wurde mit dem Aufbau eines leistungsfähigen Laser-Ramanspektrometers begonnen. Vorausgegangen sind eine Reihe von Experimenten (10), die uns einmal Erfahrungen in der neuen Erregertechnik sammeln halfen, auf der anderen Seite aber die Bedeutung der neuen Lichtquelle für den Fragenkreis der Azofarbstoffe zeigten. Der Aufbau des Ramanspektrometers und seine Leistungsfähigkeit bezüglich Auflösung und Lichtstärke sind an anderer Stelle (11) ausführlich beschrieben, so daß hier nur eine kurze Skizze gegeben werden darf.

Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser (Spectra Physics Model 125) mit maximal 90 mW Ausgangsleistung. Das Ramanstreulicht wird mit einem 1m-Czerny-Turner-Gittermonochromator (Jarrell Ash Mod. 78-467; f/8,6) mit einem Gitter von 1180 Strichen pro mm und einem Blazewinkel für 7500 Å in erster Ordnung spektral zerlegt. Die photoelektrische Registriereinrichtung besteht aus einem Zweikanalverstärker, der das von einem Photomultiplier, Type RCA 7265,mit S-20 Response gegebene Meßsignal,korrigiert hinsichtlich der eventuellen Schwankungen des Erregerlichts, das ein weiterer Multiplier kontrolliert, verstärkt und über einen ET-Wähler der Fa. Steinheil, München, auf einen Mikroampereschreiber von Leeds & Northrup (Fa. MECI, Düsseldorf) weitergibt. Der ET-Wähler ermöglicht die erforderliche Zeitkonstanten- und Empfindlichkeitswahl. Weitere Einzelheiten bezüglich Steuerautomatik, spektraler Empfindlichkeit, Primär- und Sekundärfilterung des Erreger- und Streulichtes sowie der Anordnung für Kristallpulveraufnahmen sind in (14) und (15) näher beschrieben. Das Ziel unserer weiteren experimentellen Bemühungen war nach Abschluß des Aufbaus des Ramanspektrometers, das zu dieser Zeit zu den leistungsfähigsten Geräten gezählt werden durfte, optimale Bedingungen des relativen korrigierten Streukoeffizienten an Flüssigkeiten und Lösungen zu erhalten, die die experimentelle Grundlage dieser Ar-

beit darstellen.

2.2. Optimale Küvettenanordnung zur Bestimmung des relativen korrigierten Streukoeffizienten an Flüssigkeiten und Lösungen

Die hohe Leuchtdichte - 90 mW auf ca.3mm^2 -, die geringe Divergenz (< 0,5 millirad.) und die strenge Polarisation (99,9 %) des Laserstrahls einerseits und die Notwendigkeit andererseits, bedingt durch den Einfachmonochromator, mit möglichst geringem Streulicht der Erregerstrahlung arbeiten zu müssen, stellten die Grundlage aller Überlegungen zur Entwicklung einer Küvettenanordnung dar, die zudem eine geometrisch einfache Ausleuchtung der Probe gewährleisten sollte. Während anfangs Untersuchungen mit Vielfachreflexionsküvetten angestellt wurden, bei denen durch Spiegel außerhalb der kubischen Glasküvette der Laserstrahl umgelenkt wurde und so des öfteren (bis zu 10mal) die Probe durchquerte, zeigte sich bald, daß diese Anordnung nur bei sehr schlecht streuenden Substanzen oder stark verdünnten Lösungen Vorteile hinsichtlich der Intensität der beobachteten Ramanlinien brachte. Das Streulicht der Erregerlinie und damit der Untergrund im Ramanspektrum nahm meist ebenso zu. Durch die vielfachen Reflexionen und die Durchgänge des Laserstrahls durch die nicht immer optisch völlig klare Lösung wird dagegen die strenge Polarisation des Erregerlichtes aufgehoben, was durch Bestimmung des Depolarisationsgrades z.B. an Tetrachlorkohlenstofflinien leicht zu kontrollieren ist. So ergab sich eine Küvettenform und -anordnung, die neben Mehrfachreflexionsküvetten und Temperierküvetten mit Metallmantel, die für spezielle Aufgaben zweifellos Vorteile bringen, gleichzeitig die einfachste darstellt.

Eine Glaskapillare von 2 mm Innen- und ca. 6 mm Außendurchmesser mit einer Länge von 22 mm, an deren Enden 1 mm dicke Planfenster parallel zueinander aufgekittet sind, faßt ein Probenvolumen von ungefähr 70 μl.+) Auf zwei Glasstutzen, die nahe den Fenstern seitlich angeschmolzen sind, werden Füllstutzen

---

+) Die Küvetten wurden von der Fa.Hellma in Müllheim, Baden, hergestellt.

mit Bajonettverschluß aufgekittet, die ein Aufsetzen einer Injektionsspritze unter Zwischenschaltung eines Membranfiltervorsatzes (Fa. Gelman, Ann Arbor, Michigan) gestatten. Die Probenflüssigkeit wird damit unter gleichzeitiger Filterung - die Porengröße des Filters beträgt 0,5 μ - in die Küvette luftblasenfrei eingedrückt. Die beiden Füllstutzen ermöglichen ein leichtes Füllen und Reinigen der Küvette, da über ein aufgesetztes Filter mit einem geeigneten Lösungsmittel die Küvette mit einer am anderen Füllstutzen angesetzten Wasserstrahlpumpe schnell und wirksam gespült und getrocknet werden kann. Das Gesamtvolumen liegt bei 90 μl, die Füllstutzen mitgerechnet. Durch kleineren Kapillardurchmesser kann man bis zu 30 μl kommen. Solange aber eine Filterung der Probenflüssigkeit zur Erniedrigung des Tyndallstreulichtes erforderlich ist, hat diese Volumenverkleinerung wenig Sinn, da minimal 0,5 ml zur Füllung der Küvette mit Spritze und Filtervorsatz erforderlich sind. Das ergab bei den angesetzten, oft konzentrierten Lösungen eine notwendige Substanzmenge von etwa 10 mg.

Die Kapillarküvette, von einer Zange in der Mitte gehalten, wird durch eine in den drei Raumkoordinaten verstellbare Halterung auf 15-20 mm Entfernung vor den Eingangsspalt des Monochromators gebracht. Die Achse der Küvette liegt in der Ebene, die durch den Spalt, der hierbei gerade gedacht sei, und die optische Achse des Spektrographen gebildet wird. Der Laserstrahl durchdringt die Küvette längs ihrer Achse und wird über einen externen, in Dreipunkt justierbaren Planspiegel (dielektrisch vergütet mit R_{max} (7000 Å)= 99,0 %) in sich reflektiert, um die Küvette ein zweites Mal zu passieren. Er wird durch eine vorgesetzte Linse mit f = 400 mm wesentlich eingeengt, wobei der Brennpunkt auf den Umlenkspiegel fällt. Die optische Anordnung, über die ebenfalls bereits ausführlich berichtet wurde (14), ist dann folgende: Der horizontal verlaufende Laserstrahl, dessen Polarisationsrichtung durch einen dem Laser aufgesetzten Polarisationsrotator genau festgelegt ist, passiert ein Interferenzfilter, das die Erregerlinie unter ca. 40 % Verlust bei 6328 Å mit einer Halbwertsbreite von 30 Å durchläßt, während Helium- und Neonplasmalinien von 50 cm^{-1} Ramanverschiebung an völlig unterdrückt werden. Nach der Fokussierung über die oben genannte Sammellinse

wird der Laserstrahl mittels eines dielektrisch vergüteten Umlenkspiegels in vertikale Richtung gebracht, wo er dann die Kapillarküvette in der oben erklärten Anordnung durchquert. Mittels der auf die Planfenster der Küvette mit schwarzem Mattlack aufgebrachten Blenden wird verhindert, daß Randstrahlen die Glaswandung erreichen und dort zusätzlich Streulicht erzeugen. Die Polarisationsrichtung des Laserlichtes kann durch den oben erwähnten Rotator entweder senkrecht ($I_\perp$) oder parallel ($I_\parallel$) zur optischen Achse, die gleich der Beobachtungsrichtung ist, gewählt werden. Das radialsymmetrisch zum Laserstrahl gestreute Licht wird unter einem kleinen Winkel, der je nach Abstand Küvette - Spalt 5-10° beträgt, vom Spektrographen aufgenommen. Eine vor dem Spalt angebrachte Polarisationsfolie NH 32 der Fa. Käsemann, Oberaudorf, gestattet die Registrierung des Ramanstreulichtes, allerdings mit mindestens 50 % Verlust, unter Ausschaltung der Polarisation des Monochromators, da die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit ebenfalls für eine genau definierte Polarisationsrichtung bezüglich der durch den Spalt gegebenen Richtung erfolgt. Aus technischen Gründen wird das Sekundärfilter, das eine Schwächung des Erregerlichtes um etwa 10^{-2} bei Flüssigkeitsaufnahmen erbringen muß, nach dem Ausgangsspalt angebracht.

2.3. Bestimmung und Genauigkeit des relativen korrigierten Streukoeffizienten S bei Lasererregung

Als Intensitätsgröße einer Ramanlinie verwenden wir den 'relativen korrigierten Streukoeffizienten S' nach der Definition von BERNSTEIN und ALLEN (5), wie er bereits in Abschnitt 1.1. allgemein eingeführt wurde. Da S die bestimmende Meßgröße bei den weiteren Überlegungen sein wird, soll ihre Korrekturformel ausführlich genannt werden:

$$S = \frac{(\bar{I}^*_{\perp beob})_p \cdot (R_{opt})_p \cdot (R_i)_p \cdot \bar{\sigma}(\nu_j)_p \cdot r \cdot \nu_{jp} \cdot (\nu_o - \nu_{js})^4 \cdot \left(1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{jp}}{\varkappa \cdot T}}\right) \cdot A_{jp} \cdot g_{js}}{(\bar{I}^*_{\perp beob})_s \cdot (R_{opt})_s \cdot (R_i)_s \cdot \bar{\sigma}(\nu_j)_s \cdot \nu_{js} \cdot (\nu_o - \nu_{jp})^4 \cdot \left(1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{js}}{\varkappa \cdot T}}\right) \cdot A_{js} \cdot g_{jp}}.$$

Dabei bedeuten:

$I^*_{\perp beob}$ = integrierte Intensität mit zur Beobachtungsrichtung senkrecht polarisierter Erregerstrahlung.

R_{opt} = Brechungsindexkorrektur.

R_i = Korrektur des inneren Feldes.

$\bar{\epsilon}(\nu_j)$ = spektrale Empfindlichkeit und spektrale Durchlässigkeit der gesamten Meßanordnung einschließlich Sekundärfilter und Polarisationsfolie vor dem Eingangsspalt für eine festgelegte Polarisationsrichtung des Streulichtes.

r = Reziproker Molenbruch, der die Zahl der Moleküle des Standards pro Molekül der Probensubstanz angibt.

ν_j = Wellenzahl der Ramanlinie.

ν_o = Wellenzahl der Erregerlinie.

T = Absolute Temperatur der streuenden Probe.

A_j = Absorptionskorrektur für die Wellenzahl.

g_j = Entartungsgrad der der Ramanlinie zugeordneten Schwingung.

Die Indizes P und S bezeichnen Probe und Standard.

Die Bestimmung von S wurde nach dem Verfahren des 'inneren Standards' durchgeführt, d.h. es wurden die Verbindungen, soweit möglich, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und der Streukoeffizient ihrer Linien auf den der Linie 459 cm^{-1} der totalsymmetrischen Schwingung mit der Normierung S=1,00 bezogen.Bei Lösungen in Methanol wurde entweder Tetrachlorkohlenstoff in ausreichender Menge beigemischt oder auf die Linie 1034cm^{-1} von Methanol bezogen,deren Streukoeffizient sich zu S=0,25 bestimmte.Um die integrierten Flächenintensitäten $I^*_{\perp beob}$ zu erhalten,muß berücksichtigt werden, daß bei der gegebenen Anordnung nicht die Größe (vgl.Abschnitt 1.1. und BRANDMÜLLER-MOSER(8)) $45a^2_{lj} + 7\gamma^2_{lj}$ bei Einstrahlung mit senkrecht zur Beobachtungsrichtung polarisiertem Erregerlicht erhalten wird, wie sie aufgrund der bisher üblichen radialsymmetrischen Erregung mit Torontobrennern in den Streukoeffizienten eingeführt wurde, sondern nur der Anteil $I_{\perp beob} \sim (45a^2_{lj} + 4\gamma^2_{lj})$.Bei um 90° gedrehter Polarisationsrichtung des Laserstrahls erhält man $I_{\parallel beob} \sim 3\gamma^2_{lj}$ die reine Anisotropiestreuung, die man zur Bestimmung des Depolarisationsgrades $\varrho_s = I_{\parallel beob}/I_{\perp beob}$ ohnehin mißt. Dann gibt die Summe aus $I_{\perp beob}$ und $I_{\parallel beob}$ gerade $I^*_{\perp beob}$. Die Spektren der untersuchten Verbindungen wurden vier- bis sechsmal in beiden Richtungen der Wellenzahlkoordinate registriert, wobei letztere so

gedehnt war, daß für die Planimetrierung geeignet große Flächen unter dem Linienprofil erhalten werden konnten. Um sowohl starke wie auch schwache Banden zu erfassen, mußten die Registrierungen für verschiedene Spalt- und Empfindlichkeitseinstellungen unter strenger Wahrung des 'SCHUBERT-Faktors' (vgl. BRAND-MÜLLER-MOSER) durchgeführt werden. Soweit es die Intensität der Banden bei optimaler Verstärkung erlaubte, wurde bei Bandenüberlagerungen die volle Auflösung des Spektrographen ausgenutzt. Eine Abhängigkeit der Intensität vom Beobachtungswinkel, wie sie DAMEN, LEITE und PORTO (18) feststellten, ergibt bei den von uns gewählten geringen Spalt- und damit Öffnungswinkeländerungen des Spektrographen noch keinen meßbaren Einfluß. Für extreme Einstellungen des Spaltes zeigt sich jedoch der von den Autoren gefundene Effekt.+) Nach vorangehender Entzerrung und Festlegung des Untergrundes wurden die Flächen unter den Linienprofilen mit der Hand planimetriert und die unterschiedlichen Registrierbedingungen nach vorangehenden Eichmessungen eingerechnet. Damit waren die Größe $I^*_{i\,beob}$ und der Depolarisationsgrad ϱ_s oder nach Umrechnung ϱ_n ermittelt.

Bevor die bei der Größe $I^*_{i\,beob}$ auftretenden Fehler genannt werden, wollen wir uns kurz den noch anstehenden Korrekturgrößen des Streukoeffizienten zuwenden. Bei der in Abschnitt 2.2. angegebenen Küvettenausleuchtung spielt der Korrekturfaktor R_{opt}, der die Unterschiedlichkeit des Brechungsindex von Probe und Standard bezüglich der Glaswand der Küvette berücksichtigt, keine Rolle, da bei der Methode des 'inneren Standards' der Unterschied jeweils gleich und zudem bei der radialsymmetrischen Ausstrahlung des Streulichtes der Hauptteil davon senkrecht die Grenzfläche Lösung-Glas passiert, so daß auch eine mögliche Abhängigkeit der Korrektur R_{opt} von der Wellenlänge keine Rolle spielt. Die Korrektur des inneren Feldes $(R_i)_{P\ bzw.S}$ wird bei unseren S-Werten nicht eingerechnet, da Streukoeffizientenbestimmungen an den polarsten der Azoverbindungen, in CCl_4 oder Methanol gelöst, keine merkliche Abhängigkeit von der reziproken Molkonzentration r ergaben. Wir dürfen somit den Einfluß von R_i

---

+) Persönl. Mitteilung von Herrn HESS, der in seiner Diplomarbeit näher auf diese Fragen eingeht.

innerhalb der Meßgenauigkeit der Registrieranordnung vernachlässigen. Die spektrale Empfindlichkeit wurde mit einer Wolframbandlampe für eine Polarisationsrichtung des Spektrographen unter Einbeziehung aller Elemente der Meßanordnung bei voller Ausleuchtung des Gitters, wie es bei der Aufnahme der Spektren der Fall ist, ermittelt. Die Berücksichtigung der Entartung der Substanzlinien ergibt hier pauschal für alle untersuchten Verbindungen den Faktor 1, da für trans-Azobenzol, trans-Stilben, Diphenyl und den p-,p'-Diazobenzolderivaten mit der Symmetrie C_{2h} (vgl. hierzu (22)) keine entarteten Schwingungen zu erwarten sind; dies gilt erst recht für die übrigen Derivate mit C_s-Symmetrie. Wie den Absorptionsspektren stark konzentrierter Lösungen der Azoverbindungen, die mit dem'Beckman DK1A Recording Spectrometer' registriert wurden, zu entnehmen ist, tritt im Bereich der Erregerlinie und des sich langwellig anschließenden Ramanspektrums keine Absorption mehr auf, so daß auch die bei nahezu strenger Resonanzerregung sehr wesentliche Absorptionskorrektur bei den Laser-erregten Spektren nicht in Erscheinung tritt. Eine mögliche Absorption einer Substanz läßt sich bei der Kapillarküvette zudem dadurch einschränken, daß man den Laserstrahl so das Probenvolumen passieren läßt, daß er die dem Spalt zugewandte Küvettenwand nahezu streift. Dadurch können nichtausgeleuchtete, absorbierende Probenschichten vermieden werden.

Bei der Diskussion der Fehler, mit dem der relative korrigierte Streukoeffizient S behaftet ist, muß noch einmal der große Vorteil der in der Geometrie einfachen Küvettenanordnung hervorgehoben werden, die erst durch die Lasererregung möglich geworden ist. In einer ausführlichen Arbeit behandelt NABERUKHIN (31) alle bei den bisherigen Anordnungen nötigen Korrekturen, die z.B. die Divergenz und die Depolarisation des Streulichtes sowie die nicht einfache Geometrie des bisher üblichen Streurohres berücksichtigen. Diese Überlegungen waren Grundlage bei der Entwicklung der Kapillarküvette. Sie zeigen auch, daß die damit gegebene Probenanordnung frei aller Korrekturen ist. Ein möglicher Fehler kann jedoch infolge Depolarisation des Laserlichtes beim Passieren des Interferenzfilters und der Sammellinse sowie bei der Reflexion an den dielektrischen Umlenkspiegeln auftreten. Diese Fehlerquelle wurde von uns stets durch Kontrollbestimmung der Depolarisations-

grade der Tetrachlorkohlenstofflinien beobachtet. Genauere Untersuchungen von HESS (persönl. Mitteilung) ergaben erst bei sehr schlechten, d.h. bezüglich der dielektrischen Schicht beschädigten Spiegeln, meßbare depolarisierende Auswirkungen und eine die Dreiprozentgrenze überschreitende schlechtere Reflexion bei Erregung mit $I_{\parallel}$ gegenüber $I_{\perp}$, was aber bei der Bestimmung des Streukoeffizienten polarisierter Linien kaum eine Auswirkung hat, da dann $I_{\parallel}$ weniger als die Hälfte von $(45a_{lj}^2 + 4\gamma_{lj}^2)$ beträgt. Zusammenfassend dürfen wir sagen, daß von dieser Seite ein Fehler kommt, der maximal 2 % nicht überschreitet.

Die nächste Fehlerquelle stellt die photoelektrische Registriereinrichtung mit dem Spektrographen dar. Der Fehler, der durch die Korrektur nach der spektralen Empfindlichkeit auftritt, muß mit 5 % angenommen werden, dies weniger im Bereich von 700 - 1200 cm^{-1} Ramanverschiebung als im Bereich unterhalb von 700 cm^{-1} und über 1200 cm^{-1}. Im ersteren Falle wirkt sich die starke Absorption in der Flanke des verwendeten Kantenfilters (Farbfilterglas RG 5 der Fa. Schott & Gen., Mainz) aus, im zweiten Falle die geringe Quantenausbeute des verwendeten Photomultipliers mit S-20 Response, die bezogen auf den Bereich von 500 cm^{-1} bereits auf die Hälfte und mehr abfällt. Die dadurch in diesen Bereichen kleinen Ausschläge des Schreibers bei der kontinuierlichen photoelektrischen Registrierung der spektralen Empfindlichkeit bedingen einen Meßfehler bei 2 %, wenn auch die Reproduzierbarkeit, die durch Wiederholung der Messung nach einigen Monaten kontrolliert wurde, unter dieser Grenze liegt. Die Fehler von seiten des Verstärkers und des Schreibers sind minimal. Die Anzeige ist linear in dem von uns beanspruchten Bereich bei Einhaltung einer Zeitkonstanten, die nicht die des etwas trägen Schreibers (τ = 1sec) wesentlich unterschreitet. Fehler durch kurzzeitige wie auch langzeitige Schwankungen der Erregerlichtintensität werden hervorragend bei peinlich genauer Handhabung der Verhältnisschaltung, wie sie erstmals SCHRÖTTER (36) beschrieb, eliminiert.

Den größten Fehler bringt die Bestimmung der Fläche unter dem Ramanlinienprofil, die sich aus dem Vorgeben des meist nicht linearen Untergrundes, des Entzerrens von sich überlagernden Linienprofilen und des mit einem Polarplanimeter der Fa. Ott, Kempten,

durchgeführten Ausplanimetrierens zusammensetzt. Während der letzte Arbeitsgang bei großen Flächen, die bei der Registrierung immer angestrebt werden, einen Fehler bei etwa 1 % erbringt und auch eine gute Reproduzierbarkeit für wiederholte Aufnahmen ein und derselben Bande bei geradem Untergrund bestätigte, mußte doch in den meisten Fällen mit erheblicher Unsicherheit der Untergrund festgelegt werden. An Willkür scheint dagegen manchmal das vorgenommene Entzerren zu grenzen, wenn die Einzelbanden sich nicht weniger als zu einem Drittel überlagerten. Dazu stellten wir eine Versuchsreihe an, indem wir ein Linientriplett bei schlechter Auflösung registrierten, entzerrten und anschließend planimetrierten. Danach wurden die gleichen Banden bei optimaler Auflösung registriert und die Flächen wiederum bestimmt. Die sich bei der Entzerrung ergebende Unsicherheit - die Linien überlagerten sich bis zur Hälfte - betrug allerdings nicht mehr als 10 %. Wir möchten aufgrund unserer Erfahrungen jedoch für die Flächenbestimmung als obere Fehlergrenze bei isolierten und nicht zu schwachen Banden einen Fehler von 10 % angeben, die Standardlinie einbezogen, unter Berücksichtigung aller weiteren Unsicherheiten damit einen mittleren Fehler von 15 %. Dieser wird bei geringen oder durch Entzerrung gewonnenen Linienflächen überschritten und kann bis zu 30 % betragen. Die mit diesem Fehler behafteten Streukoeffizienten werden in den Tabellen durch 'b' gekennzeichnet. Werte mit darüber hinausgehender Unsicherheit werden nicht angegeben.

Der Fehler der Wellenzahlangabe liegt bei $\pm$ 0,5 cm^{-1}, bei schlecht aufgelösten Banden und Schultern (sh) bis zu $\pm$ 3 cm^{-1} und wird durch ein 'a' vor der Wellenzahl vermerkt. Damit ist nur eine geringe Auswirkung bei Linien mit kleinerer Wellenzahl auf den Gesamtfehler des Streukoeffizienten zu berücksichtigen.

2.4. Unzulänglichkeiten und Ausbaumöglichkeiten der gegebenen Meßanordnung

Die größten Schierigkeiten nach dem Aufbau des Ramanspektrometers bereitete der die Spektren kennzeichnende intensive und strukturierte Untergrund ('Grass'), der letztlich durch viele schwache Erregerlinien, in einer von der 1. Ordnung abweichenden

Richtung vom Gitter reflektiert, gebildet wird. Bedauerlicherweise stand zur Zeit des Aufbaues kein Doppelmonochromator zur Verfügung, dessen Streulicht bei monochromatischer Einstrahlung und gleichen Gittern um fünf Zehnerpotenzen schwächer ist als die zu erwartenden Ramanlinienintensitäten. Dadurch mußte ein Weg gefunden werden, der auf optisch einfache Weise, um die Vorzüge unserer Anordnung nicht wieder zu vergeben, all jenes Licht der Wellenlänge der Erregerlinie um mindestens zwei Zehnerpotenzen zu schwächen erlaubt. Dafür boten sich Farbgläser mit steilen Absorptionskanten an, wie oben bereits näher bezeichnet, die jedoch den großen Nachteil brachten, daß der Bereich kleiner Wellenzahlen nur mit erheblicher Intensitätseinbuße registriert werden kann und die Registrierung von Linien im Bereich 0 bis 100 cm^{-1} nahezu unmöglich ist. Aufgrund dessen wird die Güte eines Spektrums wesentlich durch die optische Reinheit der Probe und die Streulichtfreiheit der Probenanordnung bestimmt. Dies ist auch der Grund dafür, daß wir auf die Verspiegelung der dem Spalt abgewandten Küvettenseite verzichten mußten, was zweifelsohne fast einen Faktor 2 an Intensität erbringen würde. Eine Verbesserung der Küvettenhalterung, die bislang die Methode des 'äußeren Standards' zur Streukoeffizientenbestimmung wegen der unzureichenden Reproduzierbarkeit verbot, ist in Angriff genommen worden.

Zur Registrierung vollständiger und informationsreicher Spektren wäre an eine Weiterentwicklung der elektronischen Registrierung zu denken, für die sich bereits mehrere Methoden anbieten. Dabei sollten jedoch die Eigenschaften der bisher verwendeten Verstärker: Linearität, Konstanz und Zuverlässigkeit gewahrt bleiben. Dann könnte sowohl die uns bereits ausreichend erscheinende maximale Auflösung von 0,5 cm^{-1} des Spektrographen besser ausgenutzt werden und die Fragwürdigkeit der Entzerrung überlagerter Banden in vielen Fällen wegfallen.

2.5. Die He-Ne-6328Å-erregten Ramanspektren von Stilben, Diphenyl, Azobenzol und 30 seiner Derivate

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Verbindungen leitete uns vor allem der Gedanke, in der Struktur ähnliche und isoelektro-

nische Moleküle vom Typ des Azobenzols zu behandeln, um einmal in Anlehnung an die von BURCHARDI (15) und BACHMANN (1) durchgeführten Modellrechnungen einen gewissen Überblick bezüglich der im Ramanspektrum zu erwartenden Linien zu besitzen, andererseits aber den Einfluß geringer Änderungen am gleichen Grundmolekül studieren zu können, z.B. durch Substitution der verschiedensten Atomgruppen an den Phenylringen, Perdeuterierung derselben, ^{15}N-Markierung an der Azobrücke, Einführung bzw. Anlagerung eines Sauerstoff- oder Wasserstoffatoms an der Brücke und schließlich Übergang vom aromatischen zum aliphatischen Azokörper. Deshalb wurde auf die Fortführung der Untersuchungen des Azonaphthalins und seiner Derivate (9, 20) verzichtet wie auch auf die Registrierung der Spektren von Molekülen, die wiederum nur mittels Resonanzerregung im engeren Sinne hätten erfaßt werden können. Es war dabei nicht immer einfach, die uns wünschenswert erscheinenden Verbindungen zu erhalten oder es zeigte sich, daß eine uns nicht mögliche Probenbehandlung erst sichere Meßergebnisse gestattet hätte.

Die Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen findet sich in Tabelle 1, die neben der chemischen Bezeichnung die Struktur und eine Kennziffer (I-XXXIII) enthält, die fortan das jeweilige Molekül bezeichnen soll. Die Spektren, d.h. die Angabe der beobachteten Ramanlinien mit der Wellenzahl ν_j, dem Depolarisationsgrad ϱ_n und dem relativen korrigierten Streukoeffizienten S werden im Anhang Teil A wiedergegeben. Neben dem Lösungsmittel sind die reziproken Molenbrüche r der Lösungen vermerkt, bei denen die Streukoeffizienten gemessen wurden. Bei der Wiedergabe der registrierten Spektren in Übersichtsform im Anhang Teil B wollen wir uns auf die von Stilben, Azobenzol, perdeuteriertem Azobenzol, ^{15}N-markiertem Azobenzol, Azoxybenzol, Benzalanilin, p-,p'-Dichlorazobenzol, p-Hydroxyazobenzol, p-Nitro-,p'-dimethylaminoazobenzol und Azodicarbonsäurediäthylester beschränken.

Die Forderung nach optimaler chemischer Reinheit der Verbindungen, die auch bei Erregung mit Lasern eine große Rolle spielt, wie wir erfahren mußten, zwang in vielen Fällen, soweit die Verbindungen nicht chromatographisch rein vorlagen, zu mehrfachem Umkristallisieren oder, soweit möglich, zur Sublimation. Als

Lösungsmittel konnte Tetrachlorkohlenstoff p.a. oder in 'Uvasol'-Reinheit verwendet werden; Methanol wurde destilliert und anschließend getrocknet.

Die Konzentration der Lösungen ergab sich zumeist durch die Löslichkeit der Verbindungen. In vielen Fällen wurde sie so gewählt, daß die als Standard dienende Linie 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff etwa in der Intensität den stärksten Probenlinien nahe kam, um den Meßfehler nicht durch eine zu unsichere Standardlinie zu erhöhen. Bei einigen wenigen Verbindungen, wie z.B. p-Nitro-,p'-dimethylaminoazobenzol, wurde die Konzentration so eingestellt, daß eine an sich vorhandene geringfügige Absorption an der Stelle der Erregerlinie nicht mehr meßbar war. Der Laserstrahl verließ dann die Küvette noch mit erheblicher Intensität, das Spektrum hatte bei diesen Bedingungen einen geringen Untergrund, der bei einigen Verbindungen wohl auf schwache Fluoreszenz mit zurückzuführen ist.

2.6. Die Hg-c-5461Å erregten Ramanspektren einiger Verbindungen und die Elektronenabsorptionsspektren im sichtbaren und nahen UV-Bereich

Zum Studium des Resonanzeffektes an den Ramanlinien einiger ausgewählter Verbindungen wurden die mit der grünen Hg-c-Linie erregten Ramanspektren mit der photoelektrisch registrierenden Ramanapparatur der Fa. Steinheil, München, aufgenommen oder auf vorliegende Messungen zurückgegriffen. Bezüglich näherer Einzelheiten möchten wir hier auf frühere Arbeiten verweisen (9,20). Beim trans-Stilben, das keine langwellige Vorbande zeigt, konnte mit Erfolg am Cary-Ramanspektrometer Mod.81 das Ramanspektrum mit Hg-e-4358Å erhalten werden. Die damit bestimmten Streukoeffizienten werden bei der Diskussion des Frequenzfaktors in Abschnitt 3.1. angegeben.

Zur Durchführung der bei Hg-c-Erregung notwendigen Absorptionskorrektur (2), die Erregerlinie liegt im Gebiet der langwelligen Vorbande, wurden die Absorptionsspektren der Verbindungen bei hoher Konzentration im Bereich der langwelligen Flanke von 5400 bis 6500 Å mit dem Beckman DK 1A Recording Spectrometer

aufgenommen. Die Bestimmung der Absorption bei hoher Konzentration der Meßlösung zeigte, daß es unzweckmäßig ist, die zur Ramanaufnahme benutzte Lösung zur Absorptionsmessung zu verwenden, da die dabei gegebene Konzentration sehr geringe und daher unsichere Absorptionswerte ergibt. So mußte die Absorptionskorrektur früherer Messungen an Azoverbindungen bei Hg-c-Erregung wiederholt werden, und es ergaben sich teils erhebliche Abweichungen.

In einer weiteren Meßreihe wurden die Absorptionsspektren von 2500 - 7500 Å registriert, um Lage ν_{max}, Halbwertsbreite (HWB) und Peak-Extinktion χ_{max} von Vor-, A- und B-Bande zu bestimmen, soweit nicht auf die Ergebnisse von BACHMANN (1) zurückgegriffen werden konnte. Dabei ist mit einer Unsicherheit bei den Wellenzahlangaben von $\pm$ 100 cm^{-1} zu rechnen, während der Fehler bei der Peak-Extinktion bei 20 % liegt. In vielen Fällen interessierte nur die Größenordnung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

3. Interpretation der gemessenen relativen korrigierten Streukoeffizienten

3.1. Zur Frage des Frequenzfaktors bei Ramanerregung mit verschiedenen Erregerlinien

Die erste Frage, die sich bei der Deutung der gemessenen Streukoeffizienten stellt, lautet:Liegt bei den für die ausgewählten Verbindungen verwendeten Erregerlinien Resonanz-Ramanerregung vor? Diese Fragestellung ist gleichwertig dem Problem: Soll in Beziehung (10) von Abschnitt 1.2.1. der zweite Term oder der erste zur quantitativen Beschreibung der Streuintensitäten herangezogen werden; mit anderen Worten: Dürfen wir nach SCHORYGIN halbklassisch den Resonanz-Ramaneffekt beschreiben oder nach PLACZEK nichtresonanten Ramaneffekt voraussetzen?

Diese Frage kann am sichersten dadurch entschieden werden, daß man mit verschiedenen Erregerlinien Ramanspektren ein und derselben Verbindung erregt und dabei von Resonanzferne ausgehend sich immer mehr der ersten langwelligen Elektronenabsorptionsbande nähert. Leider ist diese Methode experimentell sehr beschränkt anzuwenden, da bei den untersuchten Verbindungen zur Zeit noch die langwelligen Erregerlinien für Resonanzferne fehlen, zum anderen strenge Resonanzerregung mit den verfügbaren Hg-Linien im grünen und blauen Spektralbereich infolge der Vorbanden und langgezogenen Ausläufer der A-Banden der Verbindungen zumeist an der dadurch gegebenen Eigenabsorption scheitert. Einen weiteren Nachteil für exakte Vergleichsmessungen stellen die unterschiedlichen geometrischen Erregungsbedingungen bei Laser- und Torontobrenneranordnungen dar, so daß es uns unmöglich erscheint, die Unsicherheiten bei den Hg-erregten Spektren unter 20 % anzusetzen. In Fortsetzung früherer Untersuchungen (9) konnten einige Verbindungen Hg-c-erregt werden, bei Stilben gelang es sogar, das Hg-e-erregte Spektrum sicher zu vermessen. Anhand dieser Daten soll nun das Quadrat des Verhältnisses (F) der Frequenzfaktoren $f_{1,x}^{(k)}$ bzw. $f_{2,x}^{(k)}$ aus den Gln. (11) bzw. (12) für die Hg-c-5461 Å-Linie oder die Hg-e-4358 Å-Linie zu den Werten von f_1 bzw. f_2 für He-Ne-6328 Å-Erregung gebildet werden,

was aufgrund der bekannten Peaklage der Absorptionsbanden möglich ist, und mit dem experimentell gefundenen Anstieg der Streukoeffizienten einzelner Ramanlinien verglichen werden kann.

In Tabelle 3 (vgl. dazu Anhang Teil A, Blatt 1) sind für rund 20 Ramanlinien des Stilbens die Streukoeffizienten der drei Erregerlinien He-Ne-Laser, Hg-c und Hg-e aufgetragen sowie in weiteren Spalten der Intensitätsanstieg bei Hg-c- bzw. Hg-e-Erregung bezogen auf den Wert für Lasererregung. Sehen wir von kleinen Unsicherheiten bezüglich der Normlinie 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff bei Hg-c- und Hg-e-Erregung ab - ein Intensitätsanstieg dieser Linie bei den gegebenen Erregerlinien ist auszuschließen - so können im Rahmen von 30 % Unsicherheit die Faktoren für den Intensitätsanstieg diskutiert werden. Bei Hg-c-Erregung ist maximal ein Anstieg mit dem Faktor 1,6, bei Hg-e-Erregung mit einer Ausnahme bei 639 cm^{-1} mit dem Faktor 3,4 zu beobachten. Berechnen wir dazu den theoretisch zu erwartenden Intensitätsanstieg für die beiden Frequenzfaktoren $f_1^{(k)} = \nu_{gk}/(\nu_{gk}^2 - \nu_o^2)$ und $f_2^{(k)} = (\nu_{gk}^2 + \nu_o^2)/(\nu_{gk}^2 - \nu_o^2)^2$, wobei wir ν_{gk} gleich dem gefundenen Peakwert ν_{ko} der Absorptionsbande setzen, so erhalten wir für die möglichen Werte von ν_{ko} folgende Faktoren für den Intensitätsanstieg:

Faktoren F des Intensitätsanstiegs für die Frequenzfaktoren $f_1^{(k)}$ bzw. $f_2^{(k)}$:

ν_{ko} cm^{-1}		$F_{f_{1,c}}$	$F_{f_{1,e}}$	$F_{f_{2,c}}$	$F_{f_{2,e}}$
33900	A-Bande	1,23	2,03	1,66	6,17
30540		1,32	3,00	2,00	14,0
43000	B-Bande	1,10	1,46	1,34	2,73
41890		1,12	1,48	1,36	2,85

Die an zweiter Stelle genannten Peakwerte ν_{ko} wurden von BACHMANN im Tieftemperaturspektrum bei guter Schwingungsstrukturauflösung ermittelt. Wir geben diese Werte an, um einen breiteren Bereich für ν_{ko} berücksichtigen zu können und den Einfluß der Unsicherheit bezüglich der Festlegung von $\nu_{ko} = \nu_{gk}$ auf den tatsächlichen Intensitätsanstieg aufzuzeigen.

Vergleichen wir die berechneten Faktoren F für den Fall 1, daß der erste Term und damit die Faktoren $f_1^{(k)}$ wesentlich sind, so kann für eine Reihe von Ramanlinien des Stilbens der Intensitätsanstieg unter alleiniger Berücksichtigung der A-Bande sowohl für Hg-c- wie auch Hg-e-Erregung verstanden werden, zumal gerade die intensivsten und damit bezüglich der Streukoeffizienten sichersten Linien bei 1193,5, 1597,5 und 1637 cm^{-1} innerhalb der Fehlergrenze gut den für f_1 zu erwartenden Anstieg bringen. Bestimmte Linien, die wir mehr oder minder reinen Ringschwingungen zuordnen (siehe weiter unten Teil 4), bringen Anstiegsfaktoren, die man bei Berücksichtigung der B-Bande erhält, so z.B. für die Linien bei 865,5, 1027,5, 1155,5 und 1290,5 cm^{-1}. Für andere Linien wiederum darf wohl ein gemischter Einfluß beider Absorptionsbanden gedacht werden.

Wesentlich erscheint uns dagegen die Tatsache, daß im Falle 2 bei Hg-c-Erregung weder der Faktor 1,7 noch 2,0 und bei Hg-e-Erregung kein Faktor den Wert 6 oder größer erreicht. Das scheint uns ein Beweis für das Überwiegen des ersten Terms der Gl. (10) zu sein, wollte man nicht die A-Bande als völlig unwirksam abtun, wozu wir keinen zwingenden Grund sehen. Damit ergibt sich am Beispiel des Stilbens, das wohl mit erweiterten apparativen Hilfsmitteln in naher Zukunft ergänzt werden kann, daß bis zu einem Resonanzabstand von 8000 cm^{-1} mit dem ersten Term und somit allein nach der PLACZEKschen Theorie das Intensitätsproblem im Ramaneffekt in erster Näherung behandelt werden darf. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch für diesen Abstand - wir wollen von Resonanzferne sprechen - ein kleiner Einfluß des zweiten Terms vorliegt. Für diese Studien sind aber große Systeme wie die von uns untersuchten Moleküle mit der gegebenen Unsicherheit der Peaklagenbestimmung im Absorptionsspektrum wenig geeignet.

In Tabelle 3a sind neben Azobenzol fünf Derivate mit ihren Streukoeffizienten bei He-Ne-Laser- und Hg-c-Erregung aufgetragen, um weiteres Material zum Beweis der obigen Annahme zu bringen. Azoxybenzol, die zuletzt aufgeführte Substanz, die ein gut beobachtbares Hg-c-Spektrum zeigte, ist wohl das sicherste Beispiel. Bei einer Lage der A-Bande zwischen 29000 und 30600cm^{-1}

(die Vorbande fehlt) ist mit einem Anstiegsfaktor $F_{f_{1,c}}$ von 1,35 zu rechnen, während f_2 einen Anstiegsfaktor $F_{f_{2,c}}$ von 2,1 ergäbe, ein Wert, der von keiner Linie, selbst bei Berücksichtigung großer Fehlergrenzen, eindeutig erreicht wird.

Nicht mehr so sicher wird die Beweisführung bei Azobenzol und den vier folgenden Derivaten. Azobenzol, mit der A-Bande bei 31650 cm^{-1} bzw. 28300 cm^{-1} im Tieftemperaturspektrum müßte für f_1 einen Anstiegsfaktor 1,27 - 1,40 für typische Brückenschwingungen zeigen, während die analogen Werte für f_2 zwischen 1,9 und 2,3 liegen. Nun werden die letzteren, von der Doppelbande bei 1593,5 / 1596,5 cm^{-1} abgesehen, nicht erreicht, sie liegen aber auch in der Mehrzahl über dem zu erwartenden Wert bei 1,3. Für p-Aminoazobenzol mit ν_{ko} zwischen 25000 und 27000 cm^{-1} sind für f_1 Faktoren zwischen 1,48 bis 1,70 und für f_2 Faktoren zwischen 2,58 und 3,10 zu erwarten, so daß im Vergleich mit den experimentell ermittelten Faktoren hier sicher auf den Einfluß des Frequenzfaktors f_1 des ersten Terms geschlossen werden darf. Die nächste Meßreihe des p-Nitroazobenzols dagegen zeigt gewisse Abweichungen von dem zu erwartenden Faktor $F_{f_{1,c}}$ für ν_{ko} bei 30000 cm^{-1}. Hier kommt ein Großteil der Faktoren dem Wert 2,1 nahe, den wir bei Zugrundelegen von f_2 erhalten. p-,p'-Dichlorazobenzol, das sich durch gleiche Lage der A-Bande auszeichnet, zeigt ein dem p-Nitroazobenzol ähnliches Verhalten. Bei p-Hydroxyazobenzol mit ν_{ko} kleiner 28600 cm^{-1} wird ein Faktor 1,4 erwartet im Gegensatz zu 2,3 für f_2. Auch hier liegen die gefundenen Werte zwischen den beiden Faktoren $F_{f_{1,c}}$ und $F_{f_{2,c}}$.

Trotz dieser vorliegenden Unklarheiten wollen wir uns anhand der Ergebnisse am Stilben und Azoxybenzol für den überwiegenden Einfluß des Frequenzfaktors f_1 und damit des ersten Terms aussprechen, solange nicht anhand von Hg-e-erregten Spektren gegenteilige Ergebnisse vorliegen. Des weiteren ist der Einfluß der bei Azobenzol und seinen Derivaten im engeren Sinne vorhandenen Vorbande bei ungefähr 22000 cm^{-1} nicht ganz zu vernachlässigen, da hierfür der Resonanzabstand bei Hg-c-Erregung kleiner 4000 cm^{-1} wird und früher bereits in Übereinstimmung mit anderen Autoren (9) gezeigt werden konnte, daß in diesem Bereich der Frequenzfaktor f_2 eine tragende Rolle spielt. Doch erscheinen

uns der Umfang und die Genauigkeit der Meßdaten im gegenwärtigen Zeitpunkt zu gering, um weitergehende Überlegungen sinnvoll daran anknüpfen zu können.

3.2.1. Der Einfluß von ^{15}N-Markierung und Deuterierung auf den Streukoeffizienten im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Modellrechnungen an Azobenzol

In diesem Abschnitt soll der Versuch unternommen werden, gestützt auf die Vorstellungen von Teil 1 und weiteren vereinfachenden Annahmen bezüglich des Moleküls trans-Azobenzol, die Änderung der Streukoeffizienten bestimmter, vornehmlich den Brückenschwingungen zuzuordnender Ramanlinien bei ^{15}N-Markierung an der Brücke oder bei Perdeuterierung der Ringe zu erklären.

Das Molekül trans-Azobenzol ist eben und besitzt die Symmetrie C_{2h}. Wir denken uns ein molekülfestes kartesisches Koordinatensystem (φ) so gelegt, daß die x-Achse mit der Richtung der (-N=N-)-Bindung zusammenfällt, die y-Achse senkrecht dazu in der Ebene des Moleküls liegt und die z-Achse senkrecht steht auf dieser Ebene. Für die angenäherte Abschätzung der MTP der Azogruppe (≥C-N=N-C≤) stützen wir uns auf die Tatsache (vgl. BACHMANN (1)), daß die Übergangsmomente des n-π^*-Übergangs (Vorbande) und des π-π^*-Übergangs (A-Bande) im wesentlichen in Richtung der oben festgelegten x-Achse liegen, während bei Stilben nach MIKA (30) die B-Bande (wahrscheinlich einem ϕ-ϕ^*-Übergang zuzuordnen) ein Übergangsmoment mit 50-60° Neigung zur x-Achse zeigt mit einem weiteren Anteil von 20 % senkrecht dazu. Da wir in erster Näherung die MTP der Brücke mit dem n-π^*- und dem π-π^*-Übergang in Verbindung bringen möchten, können wir uns auf die Hauptpolarisierbarkeitskomponente in x-Richtung beschränken, deren Änderung wir als Summe der Änderungen der Bindungspolarisierbarkeiten der Bindungen (≡C-N-) und (-N=N-) auffassen, wobei die Änderung des Bindungswinkels (C-N=N) noch zu berücksichtigen wäre. Die x-Komponente der MTP ist nach Beziehung (29) proportional dem Produkt $N_{xk}^{(j)} \cdot \chi_{xk}$. χ_{xk} ist für Azobenzol und seine zwei Isotopenderivate gleich. Zu berechnen ist demnach nur der Faktor $N_{xk}^{(j)} = \sum_i L_{ij}^{(x)} \cdot \sqrt{P_{ji}}$. Für die Azogruppe wollen wir vorerst nur die Valenzbindungen (≡C-N=) und (-N=N-) unter Vernachlässigung des Valenzwinkels (C-N=N) und der

Wechselwirkung zwischen der Kraftkonstante von (≡C-N=) mit der von (-N=N-) und anderer Kombinationen in die Rechnung einbeziehen, da diese sowohl ihrer Größe wie ihrem PED-Wert nach gering sind im Vergleich zur Kraftkonstante der (-N=N-)- oder (≡C-N=)-Bindung. Im Anschluß an die Modellrechnung von BURCHARDI (15) wollen wir noch die Bezeichnungen für die inneren Koordinaten und damit Kraftkonstanten angeben, die in Tabelle 4 verwendet werden. Sie sind der folgenden Abb. 1 zu entnehmen, die das halbe Azobenzolmolekül darstellt. Die spiegelbildlich dazu liegenden Kraftkonstanten bzw. inneren Koordinaten werden durch ''' unterschieden.

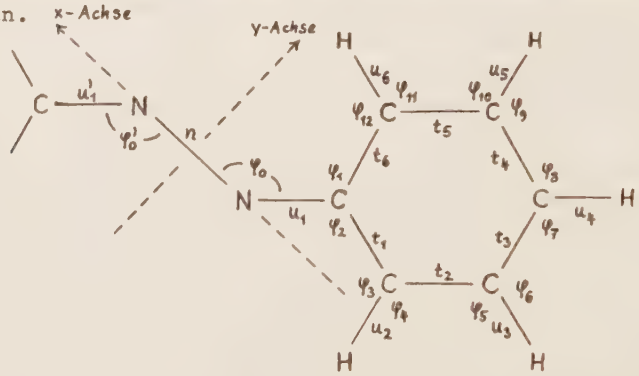


Abb. 1: Zur Struktur und Bezeichnung der inneren Koordinaten des Azobenzolmoleküls

Des weiteren wird die Bezeichnung der Normalschwingungen der Arbeit von BURCHARDI (15), für Stilben der von BACHMANN (1) übernommen. Die angegebenen berechneten Wellenzahlen stammen ebenfalls von diesen Autoren.

In Tabelle 4 sind für die wesentlichen Brückenschwingungen, d.h. Normalschwingungen ω_j der totalsymmetrischen Rasse A_g mit relativ großem (-N=N-)- und (≡C-N=)-PED-Wert die berechneten und gemessenen Wellenzahlen nach unserer Zuordnung eingetragen. Nach der Ziffer der Normalschwingung geben die drei folgenden Zeilen jeweils die Werte von Azobenzol, ^{15}N-markiertem Azobenzol und perdeuteriertem Azobenzol an. In einer weiteren Spalte $\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})}$ ist durch Multiplikation von $N_{xk}^{(j)}$ mit dem Normierungsfaktor 53,5, der alle unbekannten Proportionalitätskonstanten enthalten möge,

der berechnete Streukoeffizient dem in der folgenden Spalte experimentell bestimmten für die Schwingungen ω_{10}, ω_{11} und ω_{15} optimal angepaßt. Die Größe $N_{xk}^{(j)}$ wurde durch Summation über die die Azobrücke kennzeichnenden inneren Koordinaten n, u_1 und n_1' für die Azo-MTP ermittelt zu:

$$N_{xk}^{(j)} = L(u^2) \cdot \sqrt{PED(u^2)} + 2 \cdot (\cos 60^\circ \cdot L(n_1^2)) \cdot \sqrt{PED(n_1^2)}. \quad (30)$$

Das Ergebnis von Tabelle 4, das sich in den letzten beiden Spalten durch den Vergleich von berechnetem und gemessenem Zahlenwert ergibt, legt die Gültigkeit der gemachten Annahmen bei Berücksichtigung aller Vernachlässigungen nahe. Am sichersten ist die Voraussage der Streukoeffizienten bei jenen Normalschwingungen, wie z.B. ω_{10}, ω_{11}, ω_{15}, ω_{20}, die wesentlich durch die Brückenkraftkonstanten bestimmt werden, was eine Folge der vereinfachenden Annahmen ist. Andere Schwingungen, bei denen ein Einfluß der Ringe nachzuweisen ist oder gar reine Ringschwingungen, wie die um 1000 cm^{-1}, bei 1180^{-1} und bei 1460 cm^{-1}, können nicht bezüglich des Streukoeffizienten vorausberechnet werden, da einmal die Ringe komplizierte Atomgruppen darstellen, zum anderen die Modellrechnung die PED-Werte der t_i-Kraftkonstanten nicht einzeln angibt, aber auch mit mindestens zwei wesentlichen Hauptpolarisierbarkeiten gerechnet werden muß. Auffällig erschien uns allerdings der Tatbestand, daß jene Normalschwingungen, bei denen die Ringe im Schwingungsbild Formen ähnlich der der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung des Benzols (mit S≈5) annehmen, Streukoeffizienten bei 10 und größer zeigen. Bei all den Schwingungen, die bei alleiniger Beschreibung durch die Brücke zu kleine Streukoeffizienten aufweisen, ist jeweils ein bedeutender Einfluß der Ringgrößen zu vermerken.

Während die Brückenschwingungen und der Markierungseffekt bei Azobenzol und ^{15}N-Azobenzol gut wiedergegeben werden, lassen sich beim perdeuterierten Azobenzol eine Linie bei 1351 cm^{-1} mit S_{gem} = 47 und eine Doppellinie bei 1128/1133,5 cm^{-1} mit S_{gem} = 69 weder als Brücken- noch als Ringschwingung verstehen. Das Spektrum von D_{10}-AB wurde allerdings von BURCHARDI ohne Kenntnis des experimentellen Spektrums vorhergesagt und gewisse Unstimmigkeiten dürfen wir deshalb wohl durch Unzulänglichkeiten des Rechenpro-

gramms erklären. Dies könnte auch der Grund für die im niederfrequenten Teil des Spektrums gegebenen Unstimmigkeiten sein, so daß wir es als dringend notwendig erachten, die Rechnungen weiterzuführen, bevor noch detaillierte Überlegungen zum Streukoeffizienten angestellt werden. Bedeutsam erscheint uns die neue Hilfestellung für die Zuordnung über die Größe des Streukoeffizienten. In Tabelle 4 wurde teils abweichend von BURCHARDI die Zuordnung über den gemessenen und berechneten Streukoeffizientenwert getroffen. Auf diese Tatsache soll im folgenden Abschnitt noch einmal eingegangen werden. Als Ergebnis bleibt vorerst die Möglichkeit der Voraussage der relativen Größenordnung der Streukoeffizienten der Brückenschwingungen und ihre Veränderung bei Markierung und Perdeuterierung allein aus der Kenntnis von schwingungsmechanischen Größen.

3.2.2. Erweiterung der Vorstellungen auf die Moleküle Dichlorazobenzol und Stilben

Für die Berechnung der Streukoeffizienten einiger Brückenschwingungen von p-,p'-Dichlorazobenzol nach der im vorhergehenden Abschnitt gezeigten Methode ist, wenn wir den Anschluß an Azobenzol herstellen wollen, der Unterschied im Elektronenabsorptionsspektrum beider Verbindungen zu berücksichtigen, wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann. Für die Wurzel aus dem Streukoeffizienten S sind somit neben der Größe $N_{xk}^{(j)}$ der Frequenzfaktor f_1 und der Wert von χ_{xk} von Bedeutung. Da für Dichlorazobenzol das Produkt $f_1 \cdot \chi_{xk}$ um den Faktor 0,9 kleiner ist als bei Azobenzol, muß beim Übergang von $N_{xk}^{(j)}$ zu $\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})}$ anstelle des bei Azobenzol und seinen Isotopenderivaten verwendeten Faktors 53,5 der von 48 verwendet werden. Die leicht bathochrome Verschiebung der A-Bande um 1000 cm^{-1} beim Dichlorazobenzol und die nahezu gleiche Extinktion wie bei Azobenzol werden durch die geringere Halbwertsbreite der A-Bande leicht überkompensiert. In Tabelle 5 (oberer Teil) sind die mit 48 multiplizierten $N_{xk}^{(j)}$-Werte den Wurzeln der gemessenen Streukoeffizienten gegenübergestellt. Für die im wesentlichen als Brückenschwingungen anzusprechenden Normalschwingungen ω_9, ω_{13} und ω_{17} wird in guter Näherung der Streukoeffizient vorausgesagt, für die anderen genannten Schwingungen

nur ein Teilwert, da sie, wie der t_i-PED zeigt, bereits zum Teil erheblich durch die Phenylringe mitbestimmt werden. Weiter zeigt der Vergleich (15) von berechneter und gemessener Wellenzahl, daß die vorliegende Modellrechnung am Dichlorazobenzol nur vorläufige Gültigkeit hat, somit die in der Rechnung verwendeten PED-Werte und Eigenvektoren noch Änderungen in kleinerem Umfange erfahren können.

Weit stärker scheint uns die Modellrechnung beim Stilben Unsicherheiten zu bieten, da einmal erhebliche Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Wellenzahl vorliegen und daraus resultierend die von uns gegebene Zuordnung recht willkürlich erscheint, sich allein auf die angenäherte Übereinstimmung von vorausgesagtem und gemessenem Streukoeffizienten stützt. Damit ist aber bei den Normalschwingungen ω_8, ω_{12}, ω_{13} und ω_{14} in Tabelle 5 (unterer Teil) nicht zu entscheiden, welche gemessene Linie welcher Normalschwingung zuzuordnen sei. Daneben taucht eine weitere Unsicherheit bezüglich der Voraussage der Streukoeffizienten auf, da nach den Daten des Absorptionsspektrums von Stilben im Vergleich zu dem des Azobenzols sich ein Faktor 42 beim Übergang von $N_{xk}^{(j)}$ zu $\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})}$ mit Bezug auf Azobenzol ergibt, während sich nach den Werten der drittletzten Spalte unter Zugrundelegung des Faktors 30 eine weitaus bessere Übereinstimmung zwischen vorausgesagtem und gemessenem Streukoeffizienten, besonders für ω_7, ω_8, ω_{13}, ω_{14}, ω_{21}, ω_{23} sowie ω_{24}, ergibt. Als Erklärung für die auftretenden Unstimmigkeiten wären einmal die noch unabgeschlossene Modellrechnung für trans-Stilben, das ohne Verwendung von Daten isotoper Moleküle gerechnet werden mußte, zu nennen, auf der anderen Seite aber die Möglichkeit, daß beim Übergang von der Azo- zur Methinbrücke die Unterschiede der Molekülteilpolarisierbarkeiten nicht allein durch unsere wenigen Parameter und pauschalen Vorstellungen ausreichend beschrieben werden. Auf diese Unsicherheit wurde ja sehr früh bei der Darstellung unserer Arbeitshypothese hingewiesen.

Dem stehen aber einige Teilerfolge unserer Vorstellungen gegenüber, die vielleicht eine Anregung zu einem vertieften Verständnis der Probleme der Streukoeffizienten werden können. Bevor die Diskussion auf weitere Azobenzolderivate ausgedehnt wird, möchten

wir an dieser Stelle eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse bringen:
Mit den in Abschnitt 3.1. dargelegten Ergebnissen zum Verhalten der Streukoeffizienten von Ramanlinien bei Annäherung der Erregerlinie an die langwelligste Elektronen-Absorptionsbande ergab sich bis zu einem Resonanzabstand von 6000 cm^{-1} ein Anstieg nach dem Frequenzfaktor f_1 des ersten Terms in Beziehung (10), womit wir auf die überwiegende Wirksamkeit dieses ersten Terms und die daraus folgende Gültigkeit der PLACZEKschen Theorie schlossen. Auf dieses Ergebnis beriefen wir uns bei der Diskussion von Dichlorazobenzol und Stilben. Die Verwendung des Frequenzfaktors f_2 hätte dabei besonders für Dichlorazobenzol einen zu großen Normierungsfaktor ergeben und bei Stilben immer noch einen Wert über 30. Mit der einfachen Vorstellung von der MTP und der damit verbundenen Einbeziehung schwingungsmechanischer Größen war es möglich, Streukoeffizientenänderungen bis zu 80 % bei ^{15}N-Markierung an der Azobrücke zu verstehen. Für die in den folgenden Abschnitten zu gebenden Erklärungsversuche scheint uns jedoch das letzte Ergebnis bedeutsam, das die in der Größenordnung richtige Voraussage der Streukoeffizienten einiger Brückenschwingungen des Stilbens brachte. Damit wird verständlich, und zwar ohne Zuhilfenahme des Resonanz-Ramaneffektes, daß Ramanlinien des farblosen Stilbens gleich dem orangeroten Azobenzol Streukoeffizienten mit Werten von 80 aufweisen und daß dabei nicht farbgebende schwache Vorbanden, sondern die weit kurzwelligeren, doch intensiven π-π^*-Banden die wesentliche Rolle spielen. Für Normalschwingungen mit großem Anteil der Phenylringe halten wir die folgenden B-, zumeist wohl ϕ-ϕ^*-Banden für einflußreich, da einmal der Intensitätsanstieg der zugehörigen Ramanlinien bei Verschiebung der Erregerlinie zu kürzeren Wellen hin weniger steil ist und ihre Streukoeffizienten nicht den Grenzwert von 30 überschreiten. Doch damit sind bereits in Abschnitt 3.3. zu behandelnde Fragen angeschnitten.

Da uns durch die Untersuchung weiterer ^{15}N-markierter Azobenzolderivate die Möglichkeit gegeben war, den Markierungseffekt bezüglich der Streukoeffizienten zu studieren, den wir nach Abschnitt 3.2.1. als rein schwingungsmechanisch deutbaren Effekt ansehen dürfen, möchten wir im folgenden Abschnitt eine Übersicht

der erhaltenen Meßwerte geben.

3.2.3. Zum Brückenmarkierungseffekt an Azobenzolderivaten

Das in Tabelle 6 wiedergegebene Datenmaterial stellt einen kleinen Auszug aus den umfangreichen Meßergebnissen dar, wie sie aus dem Anhang, Teil A, zu ersehen sind. Wir möchten uns auf jene Linien beschränken, die möglichst bei allen Verbindungen beobachtet werden konnten und die wir als 'markant' für die Gruppe der aromatischen Azoverbindungen ansehen möchten. Von den Vertretern der markierten Hydroxyazobenzolderivate ist nur ein Beispiel aufgeführt, da dieser Molekültyp an späterer Stelle eigens zu behandeln ist.

In der Spalte 1 von Tabelle 6 sind die Werte einer Schwingung aufgetragen, die bei Azobenzol und den para-Monoderivaten als eine typische Ringschwingung anzusehen ist, die aber diesen Charakter bei para-Disubstitution mehr oder weniger verliert. So liegen bei den ersten zwei Molekülen die Markierungseffekte fast noch innerhalb der Fehlergrenze, während die letzten drei doch erhebliche Unterschiede beim Übergang vom nichtmarkierten zum markierten Molekül zeigen, wenn auch der Wert ΔS von XVIII uns etwas unsicher erscheint, da diese Verbindung in Methanol gelöst gemessen wurde und sich eine Überlagerung der breiten Bande 1034 cm^{-1} von Methanol mit der Substanzlinie bei 1000 cm^{-1} als sehr störend erwies. Die Spalten 2 und 3 enthalten die Werte von Brückenschwingungen mit (≡C-N=)-Charakter. Das Markierungsverhalten ist unterschiedlich, eine gewisse Richtung der noch kleinen Effekte ist abgesehen von XX festzustellen. Die gleiche Erscheinung ist für die Linie um 1310 cm^{-1} in der Spalte 4 zu erkennen. Die auffälligsten Streukoeffizientenänderungen ΔS sind in den Spalten 5,6 und 7 gegeben, also bei jenen Linien, unter denen wir analog der Zuordnung beim Azobenzol (1442 cm^{-1}, 1494 cm^{-1}) die beiden Brückenschwingungen mit (-N=N-)-Charakter erwarten müssen. Dabei kann durchaus die für Markierung sehr empfindliche niederfrequentere Schwingung einen Intensitätsverlust in geringem Umfang erleiden wie z.B. bei X, dessen verwandte Verbindung XI und XII bei dieser Linie eine Intensitätszunahme gegenüber der Linie des unmarkierten Moleküls aufweisen. Einheitlich, IX ausgenom-

men, ist die Tendenz bei den Linien der Spalten 6 und 7, worunter wir die zweite Brückenschwingung und einen gemischten Typ zu suchen haben, die gleich den Ergebnissen der Modellrechnung für Azobenzol eine große und mittlere Intensitätseinbuße erfahren. Schließlich sei jene Bande in Spalte 8 erwähnt, die bei vielen Verbindungen unter Ausnutzung der vollen Auflösung unseres Ramanspektrometers als Doppellinie erkannt wurde und die laut Modellrechnung nur Normalschwingungen mit Ringcharakter zuzuordnen ist. Sie zeigt bereits bei Azobenzol einen erheblichen Markierungseffekt und ist neben weiteren Beispielen, die hier ungenannt bleiben müssen, ein deutlicher Hinweis, wie stark die Einführung eines isotopen Atoms im großen Azobenzolgerüst das gesamte Streuverhalten ändert. Dabei scheint der Streukoeffizient S die empfindlichste Sonde zu sein, da Wellenzahl ν_j und Depolarisationsgrad ϱ_n (siehe 3.4.) Unterschiede bringen, die weit unter der Fehlergrenze der derzeitigen Meßanordnung liegen können.

Eine bedeutsame Hilfe für den Ausbau und die exakte Beweisführung der von uns dargelegten Vorstellungen, die zur Vorhersage von Streukoeffizienten führen könnten, wäre die eingehende Untersuchung von Markierungseffekten im Ramaneffekt. Dabei denken wir an einfachere Molekülsysteme, die sowohl experimentell wie auch von der Modellrechnung her leicht zugänglich sind, jedoch noch Konjugationssysteme mit ausreichend langwelligen und isolierten Elektronenabsorptionsbanden enthalten und möglichst viele verschiedenste Atome durch ihre Isotope ersetzt werden können, wie dies bei aliphatischen Nitrosoverbindungen beispielsweise der Fall wäre.

3.3. Versuch einer Erklärung der Größenordnung der Streukoeffizienten bei Molekülen vom trans-Stilbentyp

Den Aussagen dieses Abschnitts, die rein qualitativen Charakter haben werden, möchten wir drei Grundgedanken voranstellen:
1. Bei vorliegender, den experimentellen Frequenzen gut angepaßter und vollständiger Modellrechnung sowie der Kenntnis des Elektronenabsorptionsspektrums mit zugeordnetenBanden und deren Polarisation (im wesentlichen ist dabei an den Teil gedacht, der die niederen Übergänge wiedergibt) ist es möglich, die Streukoeffizienten in der Größenordnung vorherzusagen. Die Verbesserung der Meßmethoden

und die Verringerung der Meßfehler wird die zur Zeit noch beteiligte Empirie bei dieser Vorhersage durch exakte Vorstellungen verdrängen helfen.
2. Solange eine genaue Berechnung absoluter Streukoeffizienten unter Einbeziehung aller bestimmenden Parameter für größere Moleküle unmöglich ist, wird die Methode der vergleichenden Betrachtung ähnlicher Schwingungen ähnlicher Moleküle eine bedeutende Rolle spielen, vor allem wenn parallel dazu durchgeführte Modellrechnungen eine Abschätzung der Unterschiede erlauben. Dabei ist hier nicht an ein 'Konzept der charakteristischen Intensität'(9) gedacht, das möglichst gleiche Werte der Streukoeffizienten ähnlicher Schwingungen verlangt, sondern das aus den Abweichungen innerhalb einer Größenordnung, die bei Markierung bereits eine Größenordnung betragen können, Hinweise auf Unterschiede innerhalb einer Reihe ähnlicher Moleküle ergibt oder Kenntnisse aus anderen spektroskopischen Untersuchungen bestätigt, d.h. aber, daß dann gerade die differenzierten Unterschiede den Streukoeffizienten als Meßgröße charakteristisch werden lassen.
3. Die Tatsache, daß sich Möglichkeiten abzeichnen, die Größe des Streukoeffizienten als Folge bekannter oder bestimmbarer Eigenschaften des Moleküls zu verstehen, verbietet es uns, darüberhinaus weitergehende Aussagen aufgrund von Intensitätsmessungen zu wagen. Mit diesen Einschränkungen wollen wir versuchen, gewisse Deutungen und Zusammenhänge in der Fülle der vorliegenden Meßwerte an Molekülen vom trans-Stilbentyp zu finden.

3.3.1. Die Streukoeffizienten der Linien im Bereich der Brückenschwingungen bei 1400 cm^{-1}

Im Bereich von 1380-1500 cm^{-1} zeigen alle von uns bisher untersuchten aromatischen Azoverbindungen (siehe auch (21)) vier bis fünf intensive Ramanlinien, die wir neben den zwei bis drei Linien im Gebiet um 1100 cm^{-1} als typisch für diese Verbindungsklasse ansehen. Nach den Ergebnissen der Modellrechnung für Azobenzol müssen wir aber annehmen, daß im wesentlichen nur zwei der Linien um 1400 cm^{-1} Schwingungen zugeordnet werden können, die durch Brückenkraftkonstanteneinfluß gekennzeichnet sind, wie es in Ab-

schnitt 3.2.1. oder 3.2.2. dargestellt wird. Die zusätzlich gefundenen Linien dürfen wohl Ringschwingungen oder bei den substituierten Azobenzolen gemischten Schwingungsformen zugeordnet werden, worunter wir Schwingungen verstehen wollen, wo Brücken- und Ringkraftkonstanten etwa gleich stark eingehen und auch der Einfluß der A- und B-Elektronenabsorptionsbanden gleich ist. Dazu veranlaßt uns der Vergleich des Stilben- und des Azobenzolspektrums. Bei Stilben liegen die Brückenschwingungen um 1600 cm^{-1}, es verbleiben zwei Linien bei 1445,5 und 1490,5 cm^{-1}. Diesen letzteren stellen wir zwei des Azobenzols gegenüber. Die Auswahl erleichtert uns das Studium der Markierungs- und Deuterierungseffekte auf den Streukoeffizienten der zu diskutierenden Linien. Nach den Abschnitten 3.2.1. und 3.2.3. ist darnach die Zuordnung, die hier Teil 4 vorgreift, in Tabelle 7 gemacht worden für jene Moleküle, von denen die markierte Verbindung auch gemessen werden konnte. Die Zeilen 1 und 2 enthalten die Linien, die wir Brückenschwingungen zuordnen, die Zeilen 3 und 4 Linien, hinter denen wir Schwingungen des gemischten Typs vermuten. Daß dies bei den Molekülen, bei denen sowohl Isotopenderivate wie auch die Modellrechnung fehlen, unsicher bleiben muß, ist verständlich. Allerdings liegen dann auch die Streukoeffizienten aller in den Zeilen 1 bis 4 angeführten Linien nahezu in der gleichen Größenordnung und sind für die weiteren Überlegungen nicht unterscheidbar.

Wenn wir von Azobenzol, Stilben oder Dichlorazobenzol als Verbindungen ausgehen, bei denen wir die relative Größe der Streukoeffizienten der Brückenschwingungen verstehen lernten, so fügen sich die Streukoeffizienten der Linien in den Zeilen 1 und 2 von XXIV, XXV, XXIX und XXX in den gegebenen Rahmen, Benzalanilin läßt infolge seiner etwas kurzwelligeren Absorption leicht verringerte Werte, Azoxyanisol aufgrund der geringeren Extinktion der A-Bande bei 30500 cm^{-1} niedrigere Streukoeffizienten in Bezug auf Azobenzol erwarten. Ziehen wir noch eine Parallele zwischen Markierung und Asymmetrie der Brücken von XXIV und XXV, so ist ebenfalls die Verringerung der Intensität vornehmlich einer Linie zu erwarten. Auch das Fehlen einer Vorbande bei ca. 22000 cm^{-1} muß dabei noch berücksichtigt werden. Für XXIX und XXX sind vom

Absorptionsspektrum her, das vor allem für XXX eine Schwächung der A-Bande zeigt, die gemessenen Streukoeffizienten verständlich. Darnach wären für XXXI ähnliche Werte zu erwarten. Da aber anstelle eines Phenylringes bei diesem Molekül einseitig an der Azobrücke eine Benzthiazolgruppe hängt, möchten wir den hohen Wert 440 dadurch verständlich machen, daß das schwingungsmechanische Bild des Azobenzols nicht mehr übertragbar ist, da infolge der zwei vorhandenen (-N=N-)-Gruppen völlig andere Normalschwingungen für die Brücke zu erwarten sind.

Bei den monosubstituierten Azobenzolderivaten, die nach dem Ramanspektrum im Bereich um 1400 cm^{-1} sehr dem Azobenzol ähnlich sind, finden wir bei VII und XIV dem Azobenzol nahezu gleiche Streuintensitäten, wogegen VI, VIII, IX und XIII um den Faktor 4 bis 5 größere Streukoeffizienten bei einer Brückenschwingung zeigen. Bei ihnen ist ein Faktor 2-3 durch die bathochrome Verschiebung der A-Bande zu verstehen, der verbleibende Unterschied kann durchaus im Rahmen der Ergebnisse noch durchzuführender Modellrechnungen erklärbar sein. Auch die Möglichkeit einer veränderten Polarisation des π-π^*-Übergangs muß hier in Erwägung gezogen werden. Die Ausnahme in der Reihe der Monoderivate bildet XV. Im Vergleich zu Azobenzol bringt es für eine Linie bei 1424 cm^{-1} einen um den Faktor 20 größeren Streukoeffizienten, während allein durch die Daten des Absorptionsspektrums ein Faktor 10 zu verstehen ist. Dann bleibt ein Faktor 2 als Folge der Veränderungen im schwingungsmechanischen Bild. Dies erscheint uns wahrscheinlicher, nachdem sich bei XVIII ein ähnlicher Fall ergab, der aufgrund der Änderung der Größe $N_{xk}^{(j)}$ verständlich war, als der andere Weg über den Resonanz-Ramaneffekt. Würde man nämlich in Gl. (10) nur den 2. Term berücksichtigen, so wäre aufgrund der Peaklage und der um 50 % höheren Peakabsorption bezogen auf Azobenzol mindestens ein Anstieg um den Faktor 70, also ein Streukoeffizient von 5500 zu erwarten. Streukoeffizienten dieser Größenordnung für Brückenschwingungen fanden wir bei früheren Untersuchungen (9) an Hydroxyazonaphthalinen mit Hg-c-Erregung und damit bei einem Resonanzabstand unter 4000 cm^{-1}, während er bei XV immer noch 6000 cm^{-1} beträgt.

In der Gruppe der Diderivate fallen die hohen Werte der Streu-

koeffizienten der Linien von XX, XXII und XXIII auf. Alle drei Verbindungen gleichen sehr stark bezüglich ihrer A-Bande XV, wobei XX bei 21900 cm^{-1} die kurzwelligste A-Bande (XV: 21800cm^{-1}) gegenüber XXIII (23200 cm^{-1}) und XXII (23500 cm^{-1}) besitzt. Die Streukoeffizientenwerte 780, 670, 610 lassen sich bei Eliminierung des gegenüber Azobenzol größeren Einflusses der A-Bande hier auf einen Wert von 60 bis 70 reduzieren (Gl.(10),1.Term), die der zweiten Linie auf 20 bis 30, so daß sich dann gute Übereinstimmung mit den Werten beiAzobenzol ergibt. Dies gilt auch dann noch, wenn sich etwa Vertauschungen bei der Zuordnung zwischen Zeile 2 und 4 aufgrund exakter Modellrechnung ergeben würden. Wir halten fest, daß unter Zugrundelegung der Vorstellung der MTP der Azobrücke die großen Streukoeffizienten der drei Verbindungen XX, XXII, XXIII verstanden werden können. Wenig Schwierigkeiten bereiten auch die Verbindungen XVIII und XXVIII. XVIII ist dem VI bezüglich des Absorptionsverhaltens sehr ähnlich, XXVIII mit etwa gleicher Lage der A-Bande und wenig verringerter Extinktion gleicht sehr dem XXV, von den wesentlich angestiegenen Streukoeffizienten der gemischten Schwingungen in Zeile 3 und 4 abgesehen. Hier können die wesentliche Veränderung an der Brücke und das Fehlen der Vorbande wie auch die geringere Halbwertsbreite (5500 cm^{-1} gegenüber 5800 cm^{-1} bei Azobenzol) mögliche Ursachen sein. Auffällig bleiben die kleinen Werte trotzdem, da sich auch bei den beiden untersuchten p-Methoxyazoxybenzolen XXVI und XXVII mit nahezu gleicher A-Bande sehr niedrige Streukoeffizienten (bis 20) bei den Brückenschwingungen zeigten. Das alles zusammen könnte nur mit geänderten Bindungsverhältnissen an der Azoxybrücke erklärt werden, d.h. über die Größe $N_{xk}^{(j)}$. Dazu fehlen uns allerdings die Aussagen einer Modellrechnung (vgl. dazu 4.2.2.).

Die wohl mit Abstand niedrigsten Streukoeffizienten finden wir für die beiden Brückenschwingungen der orangeroten aliphatischen Azoverbindung XXXIII. Die von uns gemessene Vorbande liegt bei 24500 cm^{-1} mit $\varepsilon_{max} \approx 30$ [$Mol^{-1}cm^{-1}$] . Die π-π^*-Bande, von uns nicht mehr sicher feststellbar, dürfte wohl entsprechend den Messungen von KORTÜM (26) an Azomethan und Azoisopropan bei 60000 cm^{-1} zu suchen sein und einen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon \approx 7 \cdot 10^3$ [$Mol^{-1}cm^{-1}$] besitzen. Berücksichtigen wir diese Wer-

te im Vergleich zu Azobenzol, so wären dadurch Streukoeffizienten zu erwarten, die 60mal kleiner wären als die des Azobenzols. Tatsächlich sind die gemessenen rund 100mal kleiner. Daß diese Größenordnung für aliphatische Azokörper typisch ist, selbst wenn eine langwellige Vorbande wie bei XXXIII vorhanden ist, zeigt der Vergleich mit den früher (20) gemessenen Werten des farblosen Azobisisobutyronitrils (ABN) in Acetonitril gelöst, das bei He-Ne-Erregung ein sehr schwaches Spektrum ergab. Eine Auswertung erschien wenig sinnvoll. In CCl_4-Lösung konnte andeutungsweise eine Linie um 1560 cm^{-1} mit einem geschätzten Streukoeffizientenwert bei 1 gefunden werden. Diese Angabe ist in Tabelle 7 in Klammern gesetzt. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf aliphatische Azokörper wäre zum Studium der Streukoeffizienten von größtem Interesse, scheitert vorerst allerdings an der geringen Löslichkeit und Streufähigkeit dieser Verbindungen sowie an der komplizierten Präparationstechnik, die notwendig ist, um die nicht immer ungefährlichen Proben handhaben zu können.

Zur Abrundung dieses Fragenkreises wurde uns die Möglichkeit gegeben, einen Azokörper zu untersuchen, der auf der einen Seite einen substituierten Phenylring, auf der anderen eine aliphatische Kette zeigt: XXXII. Diese Verbindung ist in Vor- und A-Bande völlig gleich den aromatischen Azobenzolen. Die Streukoeffizientenwerte der beiden Brückenschwingungen 1380 cm^{-1} und 1435 cm^{-1} liegen ganz in der daraufhin zu erwartenden Größenordnung. Als Ergebnis dürfen wir nach Tabelle 7 festhalten, daß die Streukoeffizienten der Brückenschwingungen einer Reihe von Azoverbindungen im Bereich um 1400 cm^{-1} verstanden werden können, wenn man das schwingungsmechanische Bild der Modellrechnung für Azobenzol auf der einen Seite zugrundelegt, auf der anderen mit dem 'PLACZEK-schen Term' rechnend nur den Einfluß der π-π^*-Bande berücksichtigt. Allein die Azoxyverbindungen scheinen sich diesem pauschalen Konzept nicht ganz einzufügen.

3.3.2. Die Streukoeffizienten der Linien im Bereich der Schwingungen bei 1100 cm^{-1}

Nach den Ergebnissen der Modellrechnung für Azobenzol von BURCHARDI (15) müssen wir zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} drei Linien

im Spektrum erwarten, worunter eine bei 1140 cm^{-1} einer Schwingungsform mit großem (≡C-N=)-PED-Wert, also einer Drückenschwingung, die beiden anderen Ringschwingungen mit 1160 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} zuzuordnen sind. Für trans-Stilben und Dichlorazobenzol sind die Voraussagen der Modellrechnung besonders im Hinblick auf die beiden Ringschwingungen nicht so klar, obwohl die Spektren bei fast allen untersuchten Azoverbindungen neben Linien bei 1140 cm^{-1} zwei weitere Linien aufweisen, die sich gut den am Azobenzol entwickelten Vorstellungen einfügen lassen. In Tabelle 8 sind in den Zeilen 1,2 und 3 diese Linien angegeben, wobei bereits berücksichtigt wurde, daß z.B. bei Stilben oder Benzalanilin die Brückenschwingung eine Wellenzahlerhöhung bis 1195 cm^{-1} erfahren kann, wenn wir hier wie bei Azobenzol als Kriterium der Zuordnung einen hohen (≡C-C=)-PED-Wert ansehen.

Für die uns im wesentlichen interessierende Brückenschwingung, der wir die in Zeile 1 genannten Linien zuordnen, ergibt sich folgendes Bild für den Streukoeffizienten S: Azobenzol als Bezugssubstanz besitzt eine Linie bei 1145 cm^{-1} mit S=66. Aufgrund unserer Modellvorstellungen (Tabelle 4) konnten wir einen Wert bei 100 voraussagen. Nach der Modellrechnung für Stilben erwarten wir für die Linie 1193,5 cm^{-1} einen sehr geringen S-Wert. Tatsächlich liegt ein gemessener Wert S=25 vor, dem bei Benzalanilin S=14 entsprechen dürfte. Diese Diskrepanz liegt wohl in der Unzulänglichkeit der Modellrechnung für Stilben begründet, die im Wellenzahlbereich von 1100-1200 cm^{-1} keine Brückenschwingung mit hohem (≡C-C=)-PED-Wert ergibt. Dies ist im Vergleich zu Azobenzol aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Moleküle unwahrscheinlich. Das Experiment fordert ja auch eine dem Azobenzol ähnliche Modellvorstellung. Unverständlich sind weiterhin die kleinen Streukoeffizienten bei Azoxybenzol, da seine Derivate XXVII, XXVI und XXVIII, wenn auch ähnlich den Brückenschwingungen bei 1400 cm^{-1} zu kleine, doch in der Größenordnung verständliche Streukoeffizienten für die Brückenschwingung ergeben (XXVII: 1173 cm^{-1}, S=16; XXVI: 1172 cm^{-1}, S=9,3). Recht gut stimmen in der Größenordnung dagegen die Werte von XXIX, XXX, XXXI und den monosubstituierten Azobenzolderivaten. Der S-Wert von XV liegt wie die Streukoeffizienten der Brückenschwingungen bei 1400 cm^{-1} um den Faktor 10 höher. Dies gilt in gleicher Weise für die drei

Verbindungen XX, XXII und XXIII, während sich XVII und XVIII ähnlich den Monoderivaten verhalten. Eine Parallele zu den Brückenschwingungen bei 1400 cm^{-1} kann nicht gefunden werden. Es ist deshalb anzunehmen, daß, wie schon früher betont, Unterschiede innerhalb einer Größenordnung mehr oder minder durch die veränderten Schwingungsformen der Brücke erklärt werden müssen, deren Einfluß auf die Intensität dem der Elektronenabsorptionsbande entgegenwirken kann. Auch in dieser Reihe, wenn wir noch von einer ähnlichen Schwingungsform sprechen dürfen, fällt die aliphatische Verbindung XXXIII heraus, die mit der Linie 1116 cm^{-1} einen S-Wert 0,19 ergibt, der um mehr als zwei Zehnerpotenzen unter den Vergleichswerten der aromatischen Verbindungen liegt.

3.3.3. Die Streukoeffizienten einiger Ringschwingungen

Als erste Gruppe betrachten wir die Linien zwischen 1170 und 1180 cm^{-1} in Tabelle 8, Zeile 3, der die Linie 1183,5 cm^{-1} von Azobenzol angehört. Die Modellrechnung ergibt dafür eine Normalschwingung, bei der die Ring-C-Atome im wesentlichen in Richtung der Längsachse des Moleküls ausgelenkt werden. Die Streukoeffizienten sind meist geringer als die der Brückenschwingungen, stehen aber in einer deutlichen Relation dazu, so daß ein Einfluß der A-Bande nicht ausgeschlossen werden darf. Da sich dieser Schwingungstyp bereits der Erklärung mittels unserer einfachen Vorstellung entzieht, wollen wir hier nur festhalten, daß die Größenordnung der Streukoeffizienten dieser Linien sich von 3,2 bei XXV bis 470 bei XV erstreckt. Die Intensität dieser Linien ist erheblich von der Art der Brücke, z.B. Azobenzol → Stilben → Azoxybenzol wie auch vom Substituenten am Ring abhängig, wie Vergleiche zwischen XVII und XVIII, VI und XIV sowie zwischen XV und XX ergeben.

Dagegen möchten wir die 'Konstanz' der Streukoeffizienten der Ringschwingung bei 1000 cm^{-1} betonen, der nach der Modellrechnung eine Schwingungsform je Phenylring ähnlich der Ringpulsation beim Benzolmolekül zukommt. Auch die Tatsache, daß diese Schwingung bei substituierten Azobenzolen auftritt, ist hervorzuheben, da bei Benzol infolge Substitution, vor allem Disubstitution

(vgl. DUINKER (19)), diese Schwingungsform und die Linie bei 1000 cm^{-1} verlorengeht. Wir sehen zwar keine direkte Parallele zwischen beiden Schwingungen, möchten jedoch nochmals die Tatsache erwähnen, daß neben der Lagekonstanz der Linien bei 1000 cm^{-1} (Benzol 999 cm^{-1}) der Streukoeffizient bei III, I, XXIV, XXXI, VII, VI, VIII, XIV, IX, XIII und XVIII zwischen 7 und 13 liegt, also etwa das Doppelte des Streukoeffizienten der Benzollinie 999 cm^{-1}, die z.B. nach BERNSTEIN u. ALLEN (15) einen Streukoeffizienten von 4,8 (Hg-e-erregt) besitzt. Addiert man bei XXIX, XXX und XXV die Streukoeffizienten der beiden Linien bei 990 und 1000 cm^{-1}, so erhält man auch hier einen S-Wert um 8. Eine sinnvolle Begründung dieser vielleicht rein zufälligen Erscheinung können wir nicht geben, zumal bestimmte Ausnahmen zur Vorsicht mahnen. Bei XXIII, XXVIII und XXXII fehlt eine Schwingung bei 1000 cm^{-1}, die Verbindung XVII zeigt Linien bei 1000 und 1009 cm^{-1} mit S=0,8 bzw. 1,6, während die S-Werte bei XX, XXII und XV weit aus dem Rahmen fallen.

Gleiche Betrachtungen könnten für die in den Zeilen 5 und 6 von Tabelle 8 aufgeführten Ringschwingungen angestellt werden, deren Streukoeffizienten eine gewisse Konstanz erkennen lassen, vor allem wenn man bei Zeile 5 berücksichtigt, daß es sich um eine Doppellinie handelt, die bei einigen Verbindungen (z.B. XXIX, XXX, XXXI, VI u.a.) soweit getrennt ist, daß wir beide Linien einzeln angeben konnten. Die relative Konstanz der Streukoeffizienten und die im Vergleich zu den Brückenschwingungen verminderte Größe veranlassen uns, einen beträchtlichen Einfluß der B-Bande zu erwarten, die für die meisten von uns untersuchten Azoverbindungen sowohl in Lage wie Intensität nahezu konstant ist. Hierzu sei z.B. auf die Arbeiten von BACHMANN (1) und BIRNBAUM (6) verwiesen. Damit ist aber der Anstieg der Streukoeffizienten der Ringschwingungen bei den Verbindungen XV, XX und XXII, der auch bei einer Reihe weiterer Linien beobachtet wird, nicht zu verstehen. Leider fehlt gerade bei diesen Molekülen die notwendige Information von seiten des Elektronenabsorptionsspektrums, da der Bereich größer 30000 cm^{-1} nicht mehr klar trennbare und eindeutig zuzuordnende Banden aufweist.

Als Ergebnis der drei letzten Abschnitte lassen sich folgende

Aussagen machen, für die jedoch im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht der eindeutige Beweis erbracht werden kann:

1. Die Streukoeffizienten ähnlicher Schwingungen isoelektronischer Moleküle sind größenordnungsmäßig gleich. Abweichungen von dieser Regel sind auf besonders große Unterschiede der langwelligen Elektronenübergänge, vornehmlich der A-Bande, zurückzuführen.
2. Die Abweichungen innerhalb einer Größenordnung müssen als Folge der Tatsache gesehen werden, daß Markierung, Substitution, Addition an der Brücke oder Einführung von Heteroatomen in den Ringen erhebliche Änderungen der Normalschwingungen bedeuten, die nicht sicher an den Wellenzahländerungen abzulesen sind. Dadurch wird aber eine möglichst exakte Modellrechnung zur Voraussetzung für das Verständnis der Größe der Streukoeffizienten.
3. Die hohen Intensitäten der Brückenschwingungen bei 1140 cm^{-1}, 1440 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} erklären wir mittels der Vorstellung der Molekülteilpolarisierbarkeiten, die die langwellige Lage der zugehörigen A-Bande, den hohen PED-Wert der Brückenvalenzkraftkonstanten dieser Normalschwingungen und die dazugehörigen Eigenvektoren L_{ij} zusammenfaßt und als bestimmende Größe des Streukoeffizienten darstellt. Damit lassen sich die Streukoeffizienten von Brückenschwingungen und gemischten Formen verstehen wie auch die geringen Intensitäten der niederfrequenten Knick- und Deformationsschwingungen sowie der Gesamtheit der nichttotalsymmetrischen Schwingungen des Azobenzols und der sich bei den Derivaten davon ableitbaren Schwingungen.

3.4. Zur Aussagekraft des Depolarisationsgrades der Ramanlinien der untersuchten Azoverbindungen

In Teil A des Anhangs sind als bestimmende Größen der beobachteten Ramanlinien Wellenzahl ν_j, Depolarisationsgrad ϱ_n und relativer korrigierter Streukoeffizient S angegeben. In der bisherigen Diskussion der Meßergebnisse wurde der Depolarisationsgrad ϱ_n nur soweit gebraucht, als er half, depolarisierte Ramanlinien auszuschließen, da die von uns zugrundegelegten Modellrechnungen für Moleküle der Punktgruppe C_{2h} allein die totalsymmetrischen Schwingungen der Rasse A_g erfassen. In dieser Entscheidungsmöglichkeit, die bei Strukturbestimmungen eine wesentliche Rolle spielt, er-

schöpft sich im wesentlichen die Aussagekraft des Depolarisationsgrades der Ramanlinien größerer Moleküle, deren Behandlung auf der Basis der Bindungspolarisierbarkeitstheorie (z.B. WOLKENSTEIN (43)) nicht mehr möglich ist. Dies muß umso mehr bedauert werden, als durch die heute gegebenen Laser-Ramanapparaturen eine genaue Bestimmung von ϱ_n möglich geworden ist, wie dies in Teil 2 erwähnt wurde. Es sind wenige Versuche bekannt, bei größeren Molekülen die Aussagekraft des Depolarisationsgrades zu erweitern oder gar Zusammenhänge zwischen ihm und bestimmten Eigenschaften der Moleküle aufzudecken. In diesem Rahmen erscheint eine Arbeit von BOBOVICH und TSENTER (7) bedeutsam, in der eine Beziehung zwischen ϱ_n und dem Grad der Konjugation bei Molekülen größeren Ausmaßes gesucht wird. Dabei erhalten die Autoren folgendes Ergebnis: Bei zunehmender Konjugation - die Absorptionsbanden werden langwelliger - nähern sich die Depolarisationsgrade der Ramanlinien, denen totalsymmetrische Valenzschwingungen oder Ringschwingungen mit einer größeren Komponente in Richtung des Konjugationssystems zugeordnet werden, dem Wert 0,5. Damit korrelieren sie das Anwachsen der Intensitäten der Ramanlinien und führen es ohne weitere Erklärung auf die zunehmende Konjugation zurück.

Bevor wir anhand unserer Meßergebnisse zu diesem Fragenkomplex Stellung nehmen, wollen wir versuchen, wiederum aufgrund unserer vereinfachenden Vorstellungen zu den untersuchten Azoverbindungen die Größe des Depolarisationsgrades bestimmter Schwingungstypen vorherzusagen. Bezüglich der Definition des Depolarisationsgrades ϱ_n dürfen wir auf Abschnitt 1.1. mit den Beziehungen (5a), (5b) und (7) verweisen. Die von uns untersuchten Moleküle können in erster Näherung alle als eben angenommen werden. Dabei sind die Verbindungen XXXII, XXXIII und Diphenyl auszuschließen. Dann zählen Azobenzol, Stilben und Dichlorazobenzol in Strenge zur Punktgruppe C_{2h} mit den totalsymmetrischen und polarisierten Schwingungen der Rasse A_g und den depolarisierten der Rasse B_g. Die Schwingungen der Rassen A_u und B_u sind ramaninaktiv. Es werden also im weiteren nur die in der Ebene des Moleküls stattfindenden Normalschwingungen der Rasse A_g zu behandeln sein. Die übrigen Moleküle mit der Punktgruppe C_s besitzen symmetrische Schwingungen der Rasse A' mit $\varrho_n < 0{,}86$ und Schwingungen der Rasse A",

denen depolarisierte Ramanlinien zuzuordnen sind. Beide Rassen sind im Ramaneffekt erlaubt, doch sind auch hier nur die A'-Schwingungen bei der Diskussion des Depolarisationsgrades von Interesse.

Im Rahmen unserer Vorstellung der Molekülteilpolarisierbarkeiten nahmen wir bei der Vorhersage der Streukoeffizienten der Brückenschwingungen an, daß in Übereinstimmung mit der Polarisation der A-Bande die MTP der Brücke im wesentlichen eine Polarisierbarkeitskomponente in Richtung der x-Achse, die mit der (-N=N-)-Richtung zusammenfällt, besitzt. Wenn wir weiterhin an der Vorstellung festhalten, daß die Streuintensitäten der Brückenschwingungen in erster Näherung durch diese MTP allein beschrieben werden können, ergibt sich für den Depolarisationsgrad ϱ_n, daß er nur eine Funktion der Änderung der einen Polarisierbarkeitskomponente α_{xk} nach der Normalkoordinate Q_j ist. Dann errechnet sich sofort ein Depolarisationsgrad $\varrho_n = 0{,}5$, eben jener Wert, den BOBOVICH und TSENTER als Grenzwert bei starker Konjugation erhalten. Wir wollen diesen Grenzfall zur Unterscheidung Fall I nennen. Lassen wir nun eine weitere Polarisierbarkeitskomponente in y-Richtung zu, die 10 % der x-Komponente betragen möge und sei die Normalkoordinate so, daß beide Komponenten gleich beansprucht werden, d.h. $\frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j} = 10 \cdot \frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j}$, dann ist $\varrho_n = 0{,}44$ (Fall II). Den Gegensatz dazu bildet Fall III, bei dem das Polarisierbarkeitsellipsoid bei einer Normalschwingung sich in x-Richtung ausdehnt, dabei aber in y-Richtung mit $\alpha_y = 0{,}1 \cdot \alpha_x$ kontrahiert, also $\frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j} = -10 \frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j}$. Hier ergibt sich $\varrho_n = 0{,}56$. Schließlich wollen wir noch einen Fall IV betrachten, bei dem $\frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j} = \frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j}$ einschließlich der Varianten, daß beide Differentialquotienten etwas unterschiedlich sind, so errechnen sich ϱ_n-Werte zwischen 0,2 und 0,3. Das Gegenstück, Fall V, mit entgegengesetztem Vorzeichen erklärt Depolarisationsgrade nahe beim Grenzwert 0,86.

Die Fülle des Datenmaterials und die Tatsache, daß mehr als qualitative Erwägungen vorerst nicht möglich sind, veranlassen uns, nur wenige Beispiele 'typischer Liniengruppen' zu betrachten, wie sie in Tabelle 9 in den Zeilen 1-6 aufgeführt sind. Die Zeilen 1 und 2 enthalten die Depolarisationsgrade der Brückenschwingungen im Bereich 1400 cm^{-1}, die bereits bei der Diskussion

der Streukoeffizienten von Interesse waren. Bleiben wir bei der einfachen Vorstellung bezüglich der Brücken-MTP, so trifft für die zu erwartende Größe von ϱ_n Fall I zu. Tatsächlich liegt der Depolarisationsgrad der intensivsten Linie (Zeile 1) nahe bei 0,5, was die in den Abschnitten 3.2.1., 3.2.2. und 3.3.2. gemachten groben Vernachlässigungen nachträglich stützt. Kleine Abweichungen zeigen die Verbindungen I, XXIV, XXV, XXIX, VIII sowie eine größere Abweichung der aliphatische Azokörper XXXIII, bei denen es bei der Vorhersage der Streukoeffizienten der Brückenschwingungen auch gewisse Unsicherheiten gab. Von der Größe des Depolarisationsgrades ϱ_n aus gesehen, wäre eine nicht zu vernachlässigende Polarisierbarkeitskomponente (Fälle II, III und möglicherweise V) in Richtung der y-Achse (vgl. Fig. 1) des molekülfesten Koordinatensystems in Rechnung zu stellen. Diese Überlegung gilt gleichfalls für die höherfrequente Brückenschwingung in Zeile 2, bei der der (-N=N-)-Einfluß zugunsten anderer innerer Koordinaten und damit Kraftkonstanten zurückgedrängt wird. So wird verständlich, daß nur bei Azobenzol (ϱ_n = 0,51) der Streukoeffizient noch vorhergesagt werden konnte, bei allen anderen Verbindungen sich aber kleinere Werte ergaben. Der Brückenschwingung bei 1140 cm^{-1} mit (≡C-N=)-Charakter können wir in Zeile 3 Linien zuordnen, deren Depolarisationsgrad um den Mittelwert 0,45 schwankt (Fall II). Hier liegt eine Schwingung vor, bei der wir uns die y-Komponente der Brücken-MTP infolge der überwiegenden (≡C-N=)-Beanspruchung als nicht mehr vernachlässigbar ($\frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j} \geq 0{,}1 \cdot \frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j}$) denken müssen und erhalten die Voraussetzung für Fall II. Ausnahmen bilden in dieser Liniengruppe die Verbindungen XV, XX, XXII und XXIII, bei denen $\frac{\partial \alpha_y}{\partial Q_j} < 0{,}1 \cdot \frac{\partial \alpha_x}{\partial Q_j}$ angenommen werden darf, so daß wieder Fall I gilt.

Bemerkenswert klein sind die Depolarisationsgrade der Linien bei 1000 cm^{-1} (Ringschwingung), da sie mit den Vorstellungen von BOBOVICH und TSENTER allein nicht zu verstehen sind. Ohne die Vorstellung der MTP ist bei Azobenzol beispielsweise eine Linie mit ϱ_n = 0,18 oder bei 1023 cm^{-1} mit ϱ_n = 0,1 nicht zu erklären, nachdem der Wert $\varrho_n \approx 0{,}5$ für die Brückenschwingungen nach der Argumentation der Autoren auf einen hohen Grad von Konjugation und damit auf eine überwiegende Polarisierbarkeitskomponente längs der großen Achse des Moleküls hinweist, die auch für die

Ringschwingungen maßgebend wäre. Dagegen läßt die Vorstellung einer eigenen MTP mit zur Brücken-MTP geänderten Komponenten (Polarisation des zugehörigen Elektronenübergangs!) eine Erklärung etwa nach Fall IV leicht zu. Bei genauer Kenntnis der Form der Normalschwingung und der Polarisation des zuzuordnenden Elektronenübergangs - leider fehlt dieses Wissen vorerst - wäre diese Vorstellung klar zu beweisen oder zu widerlegen. Trotz der sehr konstanten Lage der Linien bei 1000 cm^{-1} schwankt der Depolarisationsgrad erheblich zwischen den Werten 0,1 bis 0,4, wofür als Erklärung große Änderungen der Normalkoordinate oder unterschiedliche Polarisationsverhältnisse in der Reihe der untersuchten Verbindungen anzusehen sind. Gerade die zweite Möglichkeit scheint uns bedeutsam, da die großen ϱ_n-Werte zwischen 0,3 und 0,4 bei den Linien der Mono- und Diderivate des Azobenzols sowie den Heterocyclen XXIX und XXX zu finden sind. Auch der Depolarisationsgrad ϱ_n = 0,1 der Linie 1003 von Diphenyl, das wir nicht zum trans-Stilbentyp zählen, darf in diesem Zusammenhang gesehen werden.

Bei der Suche nach einer Brückenknickschwingung, die die Modellrechnung BURCHARDIs (Bezeichnung ω_{19}) mit 922 cm^{-1} voraussagte, fanden wir die Linien in Zeile 5 von Tabelle 9. Für Knickschwingungen, bei denen im wesentlichen nur Bindungswinkel beansprucht werden, wird nach leicht zu übersehenden Rechnungen für dreiatomige Moleküle, z.B. (44), und aufgrund des vorliegenden Erfahrungsmaterials ein Wert $0,6 < \varrho_n < 0,86$ erwartet. Dies entspricht dem oben von uns genannten Fall V. Die ϱ_n-Werte in Zeile 5 geben eine klare Bestätigung dieser Erwartung. Ähnliche Depolarisationsgrade zeigen die Linien in der Spalte 6, wo wir zwei Ringschwingungen zuordnen müssen. Bei nicht gut trennbaren Doppellinien ist nur ein Wellenzahlwert angegeben.

Die Modellrechnung (wir dürfen auf die von BURCHARDI gegebenen Schwingungsbilder für $\omega_6, \omega_8, \omega_9$ verweisen) ergibt für eine Zuordnung drei in Frage kommende Normalschwingungen, zwei vom Ringtyp (ω_8, ω_9) und eine Brückenschwingung mit großem γ_0-Einfluß. Da die beiden ersten mit großer Wahrscheinlichkeit den von uns früher erwähnten Linien in Tab. 7, Zeile 3 und 4, zuzuordnen sind, bliebe für unsere beiden Linien in Zeile 6 der Tabelle 9

bzw. Zeile 5 der Tabelle 8 nur die Normalschwingung ω_6, die man fast als 'Brückenknickschwingung mit großem Ringanteil' bezeichnen möchte. Damit ist aber das Auftreten zweier eng benachbarter Linien im Spektrum wie auch deren hohe Intensität nicht zu erklären. Der Depolarisationsgrad der Doppellinie bei III, XXV, XXIX, XXX, XXXI und auffälligerweise der des Diphenyls liegt bei 0,6, was Fall III bedeuten könnte und sowohl für Brücken- wie Ringanteil spricht. Diese Aussage gilt mit Einschränkung noch für die Monoderivate sowie XVII und XVIII. Ganz allgemein geben die experimentellen Daten in diesem Wellenzahlbereich ein sehr kompliziertes Bild wieder, so daß ohne weitere Modellrechnungen uns sinnvolle Interpretationen unmöglich erscheinen. Sinn dieses Abschnittes konnte es nur sein, an einigen Beispielen die zusätzlichen Informationen aufzuzeigen, die über den Depolarisationsgrad gewonnen werden können, und gleichzeitig die hohen ϱ_n-Werte totalsymmetrischer Schwingungen zu erklären, wodurch schließlich unsere sehr pauschalen Vorstellungen eine weitere Stütze erhielten.

Die wenigen depolarisierten Linien, die sich vornehmlich in den Spektren von III, I, XXIV, VI und XIV fanden, fallen durch ihre geringen Streukoeffizienten auf, die den Wert 1 nicht überschreiten. Da bei der Punktgruppe C_{2h} für Schwingungen der Rasse B_g nur die Matrixelemente der Polarisierbarkeitskomponenten α_{yz}, α_{xz}, bei der Punktgruppe C_s für Schwingungen der Rasse A" entsprechend die gleichen Matrixelemente für den Grundton nicht verschwinden, dürfen wir von der geringen Intensität der depolarisierten Linien auf eine in z-Richtung nahezu vernachlässigbare Polarisierbarkeitskomponente schließen, was wiederum eine Begründung für die von uns gegebene einfache Beschreibung darstellt. Zumal für die Brücken-MTP schlossen wir jegliche Komponenten senkrecht zur Molekülebene aus.

4. Fragen der Schwingungszuordnung und der Protonierung an der Azobrücke

4.1.1. Streukoeffizient und Depolarisationsgrad als Hilfsgrößen einer empirischen Zuordnung

Der einzige Weg zu einer sicheren Schwingungszuordnung führt über eine umfassende Modellrechnung, die neben der Kenntnis geometrischer Daten des Moleküls die des gesamten Schwingungsspektrums der Ausgangsverbindung und möglichst vieler Isotopenderivate voraussetzt. Damit sind aber die ersten Schwierigkeiten bei den bisherigen Versuchen einer Modellrechnung genannt. Die experimentell erhaltenen Spektren sind aufgrund der noch vorhandenen apparativen Unzulänglichkeiten (Abschnitt 2.4.) unvollständig; die Spektren markierter und deuterierter Verbindungen liegen aus mancherlei Gründen noch nicht vor. Hinzu kommt der große rechnerische Aufwand, der nötig ist, um die Schwingungen aller Rassen des 26-atomigen Azobenzols oder seiner Derivate zu erhalten. Wenn dies auch das Ziel aller Anstrengungen auf dem Gebiet der Normalkoordinatenanalyse sein wird, so können im Anfangsstadium doch zusätzliche Hinweise über Hilfsgrößen bei der Anpassung der gerechneten Frequenzen an die experimentell bestimmten, die ja eine empirische Zuordnung voraussetzt, eine bedeutsame Rolle spielen. Wir wollen deshalb an dieser Stelle nicht Spekulationen zu einer möglichst umfassenden empirischen Zuordnung vortragen, sondern jene Hinweise durch den relativen korrigierten Streukoeffizienten und den Depolarisationsgrad einer Ramanlinie für eine bessere empirische Zuordnung bestimmter Linien zusammenfassen, die neben eines erweiterten experimentellen Wellenzahlmaterials eine sinnvolle Fortführung der begonnenen Modellrechnungen für Azobenzol, Stilben und einige Derivate ermöglichen sollen.

Azobenzol, ^{15}N-markiertes Azobenzol, perdeuteriertes Azobenzol (vgl. Tab. 4):
Die Linien 1494, 1485, 1342 cm^{-1} in der Reihenfolge III, IV, V ordnen wir der Normalschwingung ω_{10} (Bezeichnung nach BURCHARDI) zu. Die große Intensität der Linien und die gute Voraussage der

Streukoeffizienten bei Berücksichtigung des mechanischen Schwingungsbildes von ω_{10} auf der einen Seite, die Depolarisationsgrade 0,51, 0,48, 0,57 auf der anderen sprechen für eine Brückenschwingung der berechneten Art. Mit den gleichen Argumenten ordnen wir die Linien 1442, 1428, 1467 mit ϱ_n = 0,48, 0,52, 0,55 der zweiten Brückenschwingung ω_{11} zu. Der dritten schließlich, ω_{15}, stellen wir die Linien 1145, 1142, 1128/33 cm^{-1} zur Seite, wozu uns hier neben den Streukoeffizienten vor allem die ϱ_n-Werte 0,41, 0,39, 0,45 veranlassen, die wir im letzten Abschnitt als durchaus verträglich mit der berechneten Schwingungsform erkannten. Die Linien 988,5, 987,5, 949 cm^{-1} mit ϱ_n = 0,41, 0,46, 0,11 dürften der Ringdeformationsschwingung ω_{18} entsprechen, die Linien 1002,5, 1001,5, 959,5 cm^{-1} wegen der übereinstimmenden Streukoeffizienten 10, 11, 22 (Deuterierung!) und der kleinen ϱ_n-Werte der Ringschwingung ω_{17}. Die Zuordnung für ω_{20} und ω_{22} ist Tabelle 4 zu entnehmen. In beiden Fällen spricht der hohe Depolarisationsgrad für eine Ringpendel- bzw. Brückenknickschwingung. Bei der Zuordnung der Linien 912, 933,5, 912 cm^{-1} mit ϱ_n = 0,66, 0,80, 0,68 ist es der Depolarisationsgrad, der neben den kleinen Streukoeffizienten 0,42, 0,58, 0,93 die Zuordnung zu einer Brückenknickschwingung ω_{19} wahrscheinlich macht. Diese Überlegungen stehen in Einklang mit der Zuordnung von BURCHARDI. Die Differenzen bei ω_{10} und ω_7, wobei wir vor allem die Zuordnung für ω_{10} als gesichert ansehen, liegen in der starken Häufung der berechneten Grundschwingungen in diesem Bereich begründet. Doch sind auch unsere Argumente zu schwach, um ω_6, ω_7 und ω_8 sicher zuordnen zu können. Eine weitere Tatsache, die die bisherigen Modellvorstellungen erschüttern könnte, ist nicht eindeutig zu erklären: Bei dem Versuch, durch erhöhte Empfindlichkeit der Meßanordnung die depolarisierten Linien der Rasse B_g zu finden, was nur teilweise gelang (sechs bei Azobenzol), erhielten wir 22 Linien mit $\varrho_n < 86$ in einem Wellenzahlbereich, in dem nur 17 zu erwarten sind. Natürlich bietet sich die Erklärung mancher Linien als Kombinationstöne an, wobei wir vornehmlich an einige schwache denken, doch scheint uns der kurzwellige Teil des Ramanspektrums experimentell zu unsicher, um diesen Fragenkreis weiter behandeln zu können.

trans-Stilben, Dichlorazobenzol:
Für die Zuordnung einiger Linien des trans-Stilbens, die in Tabelle 5 vorweggenommen ist, steht uns zusätzlich eine Information über den Intensitätsanstieg der einzelnen Ramanlinien beim Übergang von der Erregerlinie 6328 Å zu 4358 Å zur Verfügung, wenn wir unsere Vorstellung als gültig ansehen, daß die Intensität bestimmter Linien wesentlich durch einen Elektronenübergang beeinflußt wird. Demzufolge lassen sich noch einige Zweifelsfälle in Tabelle 5 entscheiden. Die zweite Brückenschwingung ω_8 ist mit der Ramanlinie 1575 cm^{-1} zu korrelieren, die Ringschwingung ω_9 trotz ihres hohen Streukoeffizienten mit der Linie 1597,5cm^{-1}. Für ω_{12}, ω_{13} und ω_{14} ist dagegen keine eindeutige Aussage zu machen,während der Brückenknickschwingung ω_{21} mit ihrem geringen t_i-PED-Wert trotz ϱ_n = 0,44 die Linie 958,5 cm^{-1} zugeordnet werden muß. Der Vergleich mit anderen Molekülen vom trans-Stilbentyp kann als Kriterium für die Ringpendelschwingung ω_{23} zur Linie 617,5 cm^{-1} mit ϱ_n = 0,78 herangezogen werden. Die Zuordnung von sechs der Linien von Dichlorazobenzol in Tabelle 5 stimmt mit Ausnahme von ω_6 mit der von BURCHARDI vorgeschlagenen überein. An dieser Stelle sei noch eine Bemerkung zu der Feststellung BURCHARDIs gemacht, daß bei Diderivaten des Azobenzols die Schwingung $\omega_{10} \equiv \omega'_{10}$ ihren Brückencharakter durch den stark verkleinerten (-N=N-)-PED-Wert verliert. Er ordnet ihr eine Linie 1365 cm^{-1} entsprechend der Vorhersage der Rechnung zu. Diese Linie läßt sich bei allen von uns untersuchten Diderivaten finden. Wir bezeichneten sie in Abschnitt 3.3.1. als gemischte 'Brücken-Ringschwingung' und setzten an ihre Stelle die bei 1480 cm^{-1}, da wir beim Dichlorazobenzol nach der Modellrechnung feststellten, daß wie beim Azobenzol (1494 cm^{-1}) eine Linie 1483,5 cm^{-1} Hohen (≡C-N=)-PED-Wert zeigt und als zweite Brückenschwingung anzusehen ist. Zu vermerken ist noch, daß bereits Azobenzol bei 1379 cm^{-1} eine schwache Linie (S = 0,66) besitzt, die die Rechnung nicht ergibt. Auch bei den Monoderivaten VII, VIII, XIV und IX werden schwache Ramanlinien bei 1370 cm^{-1} beobachtet.

4.1.2. Charakteristische Linien für Moleküle vom trans-Azobenzoltyp

In diesem Abschnitt wollen wir einige Wellenzahlbereiche nennen,

in denen bei allen untersuchten Verbindungen Ramanlinien auftreten oder bei verbesserter Aufnahmetechnik zu erwarten sind. Der Begriff 'charakteristisch' ist so zu verstehen, daß die Gesamtheit der zumeist recht wellenzahlkonstanten Ramanlinien ein für Azobenzole typisches Ramanspektrum ergibt. Dies kann für die erste Orientierung und manche analytische Anwendung von Bedeutung sein. Im niederfrequenten Bereich sind es Linien bei 250,410,550 und 615 cm^{-1} mit Streukoeffizienten der Größenordnung 1 und Depolarisationsgraden größer 0,5. Ihnen folgt die Linie bei 835 cm^{-1} mit sehr unterschiedlichen ϱ_n- und S-Werten und das Paar bei 900 cm^{-1} mit $S < 1$, wovon die eine depolarisiert, die andere polarisiert ist und der Brückenknickschwingung zugeordnet wird. Zwischen 980 und 1010 cm^{-1} liegt eine intensive Linie (Ringschwingung) mit $S \approx 10$ und $\varrho_n < 0,3$, die von ein bis zwei weiteren schwächeren Linien, ebenfalls mit $\varrho_n < 0,3$ begleitet wird. Bei 1025 cm^{-1} wird vor allem bei den nichtsubstituierten Molekülen eine polarisierte Linie mit $S \approx 1$ beobachtet.

Die erste markante Liniengruppe ist das Triplett zwischen 1140 und 1190 cm^{-1}, wobei die zumeist mittlere und schwächste ($S < 10$) der drei polarisierten Linien nur mit guter Auflösung beobachtet werden kann. Die stärkste unter ihnen, S kann in der Größenordnung 10^2 bis 10^3 liegen, ordnen wir einer Brückenschwingung zu in Übereinstimmung mit früheren Zuordnungsversuchen bei Azonaphthalinen (21). Der folgende Wellenzahlbereich wird im wesentlichen durch Linien bei 1220, 1290 und 1310 cm^{-1} gekennzeichnet. Unter den mittelstarken polarisierten Linien ist die um 1310 cm^{-1} die sicherste und intensivste. Bei 1360 cm^{-1} besitzen alle untersuchten Mono- und Diderivate des Azobenzols eine relativ schwache polarisierte Linie, die wir nach der Modellrechnung am Dichlorazobenzol als Rudiment einer (-N=N-)-Brückenschwingung ansehen dürfen.

Die zweite markante Liniengruppe, ein Quadruplett sehr intensiver Linien, unter denen sich die stärksten des Spektrums befinden können, füllt den Wellenzahlbereich zwischen 1380 und 1490 cm^{-1}. Zwei der Linien, die meist den Depolarisationsgrad 0,5 zeigen, sind Brückenschwingungen zuzuordnen, die sowohl bezüglich Frequenz und Intensität sehr empfindlich auf Isotopen-

markierung an der Brücke reagieren. Nach einem Bereich sehr unregelmäßig auftretender Ramanlinien schließt sich bei 1595 cm^{-1} eine teils sehr schwer trennbare Doppellinie mit $\varrho_n \approx 0{,}6$ und $S \geq 10$ an, die in einigen Fällen auch in Form zweier völlig getrennter Linien gesehen wird. Typisch für fast alle Mono- und Diderivate ist die letzte intensive Ramanlinie zwischen 1600 und 1620 cm^{-1} mit $\varrho_n \approx 0{,}6$ und $5 < S < 200$.

Mit diesem kurzen Überblick möchten wir den Fragenkomplex der Zuordnung abschließen, der damit bei weitem (vgl. auch BURCHARDI) noch nicht eine endgültige Behandlung erfahren hat. Eine Lösung der anstehenden Fragen darf jedoch erst nach Ausweitung des begonnenen Meß- und Rechenprogramms erwartet werden, wobei die Vervollkommnung der derzeitigen Ramanapparatur und die Registrierung der Ramanspektren isotoper Moleküle Hand in Hand mit dem Ausbau der Rechenprogramme gehen muß. Die Fortführung der Intensitätsmessungen unter Hinzuziehung weiterer Erregerlinien im langwelligen Bereich durch Verwendung von Rubinlaser (12) und im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums mit Helium-5876Å-Erregung (25) sowie Hg- oder Argon-Laser-Linien muß als unbedingt notwendige Unterstützung der Messungen mit He-Ne-6328Å-Erregung, die uns den ersten sicheren Zugang zum Fragenkreis der Azoverbindungen öffneten, gefordert werden.

4.2. Nachweismöglichkeiten der Protonierung an der Brücke durch die Ramanspektroskopie

Gewissermaßen als Randproblem beschäftigte uns im Anschluß an Untersuchungen von JAFFÉ (24) und früherer eigener Arbeiten (20) zur Protomerie bei Hydroxyazoverbindungen (33) die Frage, ob und wie die Anlagerung eines Protons an der Azobrücke ramanspektroskopisch nachgewiesen werden kann. Dafür gibt es neben den Möglichkeiten anderer molekülspektroskopischer Untersuchungsmethoden im Ramaneffekt drei Wege:

1. Durch den Nachweis einer im Bereich von 3300 cm^{-1} möglicherweise anzutreffenden schwachen Linie, die einer (=N-H)-Schwingung zuzuordnen wäre oder einer Deformationsschwingung niederer Wellenzahl. Dies gelang uns bisher nicht, allein schon wegen der geringen spektralen Empfindlichkeit unserer Meßanordnung in die-

sen Bereichen.
2. Infolge der Symmetrieänderung bei Anlagerung des Protons könnte über den Vergleich zwischen der Zahl der berechneten, im Ramaneffekt erlaubten Schwingungen und der Zahl der tatsächlichen,beobachteten Linien sowohl die Anlagerung wie auch die Art und Weise derselben ermittelt werden. Voraussetzung dazu ist ein wirklich vollständiges experimentell ermitteltes Ramanspektrum mit Zuordnung von Grund- und Kombinations-, eventuell auch Obertönen, die uns als fast nicht erreichbar erscheint. Bei substituierten Verbindungen mit C_s-Symmetrie ist dieser zweite Weg ohnehin nicht möglich. So verbleibt
3. noch eine empirische Methode, die aufgrund bestimmter charakteristischer Änderungen der Linien der Brückenschwingungen und mit Hilfe des Erfahrungsmaterials, das an ^{15}N-markierten Derivaten und Azoxyverbindungen gewonnen werden konnte, Aussagen erlaubt.

4.2.1. Protonierung an der Azobrücke bei Hydroxyazobenzol

Unsere experimentelle Situation bei der Behandlung des Problems an p-Hydroxyazobenzol wird durch zwei Gegebenheiten bestimmt. Neben der Grundsubstanz standen uns drei Isotopenderivate zur Verfügung, deren jeweilige Menge ausreichte, um eine Lösung in Methanol für eine oder zwei Küvettenfüllungen anzusetzen. Methanol war das einzig geeignete unter der Auswahl entsprechend polarer Lösungsmittel. Leider zeigen jedoch die Ramanspektren von Methanol und Gemischen mit Methanol einen starken Untergrund, so daß die volle Registrierempfindlichkeit unserer Meßanordnung nicht ausgeschöpft werden konnte. Der etwas größere Substanzvorrat (über 40 mg) von p-Hydroxy-^{15}N=N-Azobenzol (XI) gab die Möglichkeit, eine weitere methanolische Lösung anzusetzen, der wir 10 % 0,1n Natronlauge beifügten, wodurch wir eine sichere Protonenanlagerung an der Brücke erreichen. In gleicher Weise wurde eine Lösung der unmarkierten Verbindung hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 10 aufgezeichnet, die die Angaben zu den uns hier wichtig erscheinenden Ramanlinien enthält. Unter dem Wellenzahlwert stehen der Streukoeffizient und der Depolarisationsgrad. Linien, die wir ähnlichen Schwingungen zuordnen, stehen jeweils in einer Spalte. Bei den Spektren,

die von Lösungen mit Zusatz von Natronlauge registriert werden, ist ein Stern hinter der Substanznummer angefügt.

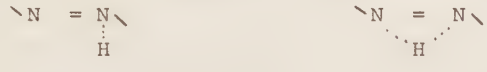
Der Markierungseffekt infolge der drei unterschiedlichen ^{15}N-Markierungsarten (Zeile 3,4 und 5) hinsichtlich der Lage der Linien gleicht dem beim Azobenzol und wurde qualitativ zumindest durch die Modellrechnung bestätigt. Bezüglich der Streukoeffizientenänderung zeigen die Linien in der Spalte 8 (vgl. auch Tabelle 6, Spalte 7) ein der wohl gleichen Linie des Azobenzols gegenüber verändertes Verhalten, da ihr Streukoeffizient sich, verglichen mit dem des nichtmarkierten Moleküls, nahezu verdreifacht, während bei Azobenzol ein Abfall um 84 % erfolgt. Dagegen zeigen die Linien der markierten Verbindungen in Spalte 7 von Tabelle 10 einen wesentlichen Intensitätsverlust mit 80-90 %, während in Spalte 6 die Intensität der beidseitig markierten Verbindung um 60 % zunimmt,die der einseitig markierten aber nur Änderungen von -18 % bzw. +9 % erfahren. Erhebliche Streukoeffizientenänderungen zeigen auch die Linien des 'Tripletts' (Spalte 2,3,4), denen wir im einzelnen hier keine große Bedeutung zumessen können, da die mittlere Linie des Tripletts sehr schwer abzutrennen war. So können wir nur qualitativ feststellen, daß gegenüber einer Intensitätszunahme von 60 % der Brückenschwingung 1137 cm^{-1} der beidseitig markierten Verbindung, die Änderung bei den einseitig markierten geringfügig ist. Das gilt ebenso für die Ringschwingung bei 1000 cm^{-1}.

Bedeutsam für den weiteren Gedankengang erscheint uns vor allem das Verhalten der Brückenschwingung bei 1433,5 cm^{-1} (Spalte 6). Bei Markierung eines N-Atoms, ob nun dem dem Phenolring nahen oder entfernten, fällt die Wellenzahl auf 1418 cm^{-1}, also mit einer Verschiebung von 15,5 cm^{-1} zur Erregerlinie hin. Eine Verkleinerung der Wellenzahl um 35 cm^{-1} auf 1399,5 cm^{-1} beobachten wir bei beidseitiger Markierung. Dagegen ist die Verschiebung um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen der Schwingungen bei 1468,5 und 1485 cm^{-1} (Spalten 7 und 8) für alle drei Markierungsarten gleich. Die Wellenzahländerungen der Schwingung bei 1140,5 cm^{-1} sind dagegen sehr gering, sicher außerhalb der Fehlergrenze liegt die Erniedrigung um 3 cm^{-1} bei der beidseitig markierten Form. Betrachten wir die Anlagerung eines Protons allein

als Masseneffekt in der Größenordnung der ^{15}N-Markierung, so würden wir beim Hydroxyazobenzol + 0,1n NaOH in Zeile 2 eine um etwa 15 cm^{-1} erniedrigte Brückenschwingung bei 1400 cm^{-1} erwarten, während die beiden folgenden Linien bei 1448 und 1465cm^{-1} liegen sollten. Tatsächlich tritt aber zusätzlich eine Linie bei 1409 cm^{-1} auf, während die der nichtprotonierten Form erhalten bleiben. Wie weitere Experimente lehrten, ist nun das Verhältnis der Intensitäten der Linie 1409 cm^{-1} relativ etwa zur Linie 1434,5 cm^{-1} von dem Prozentsatz der zugesetzten Natronlauge abhängig und zwar so, daß mit zunehmender Basizität der Lösung die Intensität der Linie 1409 cm^{-1} wuchs. Wegen der relativ geringen Güte der Spektren war es leider nicht möglich, eine breite Versuchsreihe mit quantitativen Ergebnissen anzustellen, da das Zusetzen von Natronlauge ein rasches Anwachsen des Streulichtuntergrundes zur Folge hatte. Es genügt jedoch das qualitative Ergebnis, um die Zuordnung der Linie 1409 cm^{-1} der Brückenschwingung eines in der Lösung vorhandenen zweiten Moleküls zu rechtfertigen. Für die weit größere Verschiebung gegenüber der erwarteten läßt sich eine geringfügige Lockerung der (-N=N-)Bindung als Erklärung anführen, was durch die Modellrechnung belegt werden kann. Die Verschiebung der beiden Linien 1468,5 und 1485 cm^{-1} um etwa 20 cm^{-1} kann nicht sicher beobachtet werden, da die Linie bei 1485 cm^{-1} ähnlich wie bei einseitiger Markierung eine Intensitätszunahme erfährt und mit der des nichtprotonierten Moleküls bei 1468,5 cm^{-1} so zusammenfällt, daß beide nicht mehr trennbar sind. Allein die Streukoeffizientenzunahme der Linie 1468,5 cm^{-1} in Zeile 2 gegenüber Zeile 1 um 50 % kann als Hinweis dafür gelten. Für die verschobene Linie bei etwa 1440 cm^{-1} dürfen wir analog den Erfahrungen bei einseitiger Markierung eine Intensitätseinbuße bis zu 90 % erwarten. Damit ist aber diese Linie nahe der bei 1434,5 cm^{-1} nicht mehr sicher zu beobachten. Die Intensitätszunahme der übrigen Linien kann damit erklärt werden, daß infolge Protonierung der Brücke die A-Bande des Elektronenabsorptionsspektrums eine bathochrome Verschiebung erfährt und dadurch in Verbindung mit der Änderung der schwingungsmechanischen Daten ein Streukoeffizientenanstieg für die zwar in der Wellenzahl gleichen Linien des protonierten Moleküls zu verstehen ist. Die Summe aus den Streukoeffizienten der beiden überlagerten

Linien ist dann größer als der Streukoeffizient der Linie der nichtprotonierten Verbindung. Schließlich sei noch der etwas kleinere Depolarisationsgrad ϱ_n = 0,46 der Brückenschwingung 1409 cm^{-1} genannt. Stilben, Benzalanilin und Azoxybenzol z.B. zeigen gegenüber Azobenzol für ihre Valenz-Brückenschwingung auch einen leicht erniedrigten Wert. Ihre Brücken sind durch Anlagerung von H- bzw. O-Atomen gekennzeichnet.

Ist damit der Nachweis der Protonierung an der Brücke, die wir voraussetzen durften, erbracht, so bleibt die Frage nach der Form der Anlagerung des Protons offen. JAFFÉ (24) z.B. gibt die zwei in Fig. 2 dargestellten Möglichkeiten (A) und (B) an, zwischen denen bisher nicht eindeutig entschieden werden konnte. Wir glauben, diese Entscheidung aufgrund des Spektrums von ein-



(A) (B)

Fig. 2: Mögliche Anlagerungsformen des Protons an der Azobrücke

seitig markiertem Hydroxyazobenzol in Methanol mit 10%igem Zusatz von 0,1n NaOH treffen zu können. Neben der Linie 1419 cm^{-1}, die wir der (-N=N-)-Brückenschwingung des nichtprotonierten Moleküls zuordnen, finden wir zwei weitere Linien bei 1383 cm^{-1} und 1390 cm^{-1}. Bei Anlagerung des Protons nach (B) in Fig. 2 wäre unter Verwendung der oben gewonnenen Erfahrung am nichtmarkierten Molekül und unter Einbeziehung der beobachteten Markierungseffekte eine Linie bei 1390 cm^{-1} zu verstehen. Die weitere bei 1383 cm^{-1} läßt sich aber nur dadurch erklären, daß das Proton sich nach Vorschlag (A) wahlweise an das ^{14}N- oder ^{15}N-Atom anlagert, wobei der erste Fall der doppelten Markierung (Zeile 3) hinsichtlich des Masseneffektes gleichzusetzen wäre, die Linie 1390 cm^{-1} also der bei 1399,5 cm^{-1} (^{15}N=^{15}N) entspricht, der zweite Fall der erheblich asymmetrischen Massenverteilung an der Brücke die Linie 1383 cm^{-1} ergibt. Das kann qualitativ anhand einer Überschlagsrechnung am zweiatomigen Molekül leicht eingesehen werden. Für die übrigen Linien gilt das für das einseitig markierte Molekül gesagte. Demnach scheint Form (A) vorzuliegen.

4.2.2. Protonierung an der Brücke bei Benzalanilin und Azobenzol

Löst man Benzalanilin oder Azobenzol in starken Säuren, z.B. HCl, $HClO_4$ oder H_2SO_4, so ist die Bildung einer konjugierten Säure des Moleküls zu erwarten, das an der Brücke ein Proton anlagert (24). Auch hier dürfte zweifellos der direkte schwingungsspektroskopische Nachweis der Protonierung schwer fallen. Ein Vergleich mit den Hydroxyverbindungen ist fragwürdig, da wir dort wahrscheinlich Protomerie vorliegen haben, d.h. die ursprünglich vorliegende Enolform geht in die Ketoform im basischen Medium über. Die Bindung zum Proton wäre demnach homöopolarer Art, was für die Protonierung bei Benzalanilin und Azobenzol nicht zutreffen muß. Nun sollen diese Fragen nicht weiter diskutiert werden, da es uns vorerst allein um den möglichen Nachweis einer irgendwie gearteten Anlagerung geht.

Die Unterschiede zwischen den beiden Ramanspektren des Benzalanilins in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelsäure (98 %) gelöst, sind nicht sehr erheblich, wenn man von der geringeren Güte des zweiten absieht, da Schwefelsäure als Lösungsmittel starke Tyndallstreuung ergibt. Die angegebenen Streukoeffizienten für Benzalanilin in H_2SO_4 sind nur relativ zu werten, da sie wie auch bei Azobenzol nicht direkt mit innerem oder äußerem Standard gewonnen werden. Wir schlossen durch Gleichsetzen der beiden Werte der lagekonstanten Linie bei 1000 cm^{-1} an, was natürlich keinerlei Aussagen über die Größenordnung hinaus zuläßt. Im Wellenzahlbereich bis 1030 cm^{-1} kommen für die konjugierte Säure des Benzalanilins die gleichen Linien wie bei Benzalanilin. Auffallend ist bei den Linien um 900 cm^{-1}, worunter wir eine Brückenknickschwingung suchen, daß die bei Benzalanilin mit ϱ_n = 0,86 bzw. 0,84 durch Linien mit ϱ_n = 0,62 bzw. 0,10 ersetzt werden und letztere einen Intensitätsanstieg um eine Größenordnung erfährt. Im Bereich des Tripletts bleiben ebenfalls die ursprünglichen Linien erhalten, die der Brückenschwingung zuzuordnende hebt sich bei der konjugierten Säure durch ihre große Intensität ab. Dadurch wird diese Liniengruppe sehr der des Stilbens ähnlich. Die auffälligsten Veränderungen, die auf eine neue Brückengestalt bei der konjugierten Säure schließen lassen, können wir im Bereich um 1400 cm^{-1} beobachten.

Hier treten Linien erheblicher Intensität bei 1402, 1420 und 1494,5 cm^{-1} auf neben den auch bei Benzalanilin beobachtbaren Ringschwingungen bei 1455 und 1480 cm^{-1}. Schließlich nimmt die erste Brückenschwingung bei 1591 cm^{-1} relativ an Intensität zu, wie auch ihr Depolarisationsgrad von 0,42 auf 0,51 anwächst. Dagegen wandert die Valenzbrückenschwingung von 1628,5 cm^{-1} nach 1662 cm^{-1} unter geringfügigem Anwachsen von ϱ_n = 0,40 auf 0,47. Sie liegt damit um 25 cm^{-1} langwelliger als die des Stilbens. Das Ergebnis dieses Vergleichs kann nur die Bestätigung gewisser Veränderungen am Molekül durch die Bildung der konjugierten Säure sein, da sie durch Lösungsmitteleffekte nicht mehr zu erklären sind. Ein Nachweis der vermuteten Protonenanlagerung ist nicht möglich.

Beim Vergleich von Azobenzol mit seiner konjugierten Säure sind die für Benzalanilin dargelegten Beobachtungen im niederfrequenten Bereich des Ramanspektrums voll übertragbar. Neben der depolarisierten Linie 937 cm^{-1} wird eine weitere bei 839 cm^{-1} polarisiert, was ein Hinweis für eine Symmetrieänderung sein dürfte. Im Bereich des Tripletts fällt auf, daß die ursprünglich schwache Linie 1157,5 cm^{-1} in der bei 1160 cm^{-1} der konjugierten Säure ein Gegenstück mit hoher Intensität findet. Anstelle der Linie 1183,5 cm^{-1} treten bei der konjugierten Säure von Azobenzol gleich wie bei Benzalanilin zwei Linien bei 1170 und 1190 cm^{-1} auf. Auch die beiden Linien 1313 und 1334 cm^{-1}, denen bei Azobenzol nur eine mit 1314 cm^{-1} entspricht, lassen das Spektrum der konjugierten Säure von Azobenzol dem des Benzalanilins ähnlich werden. Das gilt auch für die Ringschwingungen 1455 und 1487 cm^{-1} sowie für die Linien bei 1586,5, 1614 und 1623,5 cm^{-1}, durch deren zusätzliches Auftreten bei der konjugierten Säure das Spektrum erheblich von dem des Azobenzols abweicht und mehr 'Benzalanilincharakter' zeigt. Die stärkste Linie 1395,5 cm^{-1} im Spektrum der konjugierten Säure kann nur entsprechend den Erfahrungen beim Hydroxyazobenzol als Valenzbrückenschwingung gedeutet werden. Dies zusammen mit den vorher genannten Merkmalen des Spektrums der konjugierten Säure von Azobenzol spricht für die Anlagerung eines Protons an einem Stickstoffatom der Brücke. Leider stand uns eine zu geringe Menge der ^{15}N-markierten Ver-

bindung zur Verfügung, um auch hier durch das Studium von Markierungseffekten eine eindeutige Bestätigung der Aussage zu erhalten.

In diesem Zusammenhang sei noch ein Beitrag zur Frage nach der Lage der Brückenschwingung bei Azoxybenzol und seinen Derivaten angeführt. Die große Wellenzahlverschiebung der (-N=N-)-Brückenschwingung beim Übergang von Azobenzol zu seiner konjugierten Säure läßt für Azoxybenzol eine noch niederfrequentere Brückenschwingung erwarten. Tatsächlich zeigen die Spektren von XXV, XXVI, XXVII und XXVIII alle eine sehr intensive Linie ($S \approx 100$) mit $\varrho_n \approx 0{,}45$ bei 1330 cm^{-1}, die allein bei den Azoxybenzolen beobachtet werden kann. Es erscheint uns höchst wahrscheinlich, daß es sich hierbei im Gegensatz zu unseren Zuordnungen in den Tabellen 7 und 9 um die Valenz-Brückenschwingung handelt, die natürlich der des Azobenzols und seiner Derivate nicht mehr gleichgestellt werden darf. Die in Abschnitt 3.3.1. erwähnten Unstimmigkeiten bezüglich der Größe des Streukoeffizienten wären mit dieser Zuordnung behoben. Letztlich besitzen all diese Überlegungen aber solange den Charakter einer Spekulation, solange nicht eine Modellrechnung zur Seite steht.

5. Kritische Wertung der Ergebnisse hinsichtlich ihrer Aussagekraft bezüglich chemischer Fragestellungen

Begeben wir uns noch einmal in die Ausgangssituation zurück. Mit der neuen Erregerlichtquelle des He-Ne-Lasers war es möglich geworden, das bisher recht unvollständige und geringe Ramanspektrenmaterial von Azoverbindungen (vgl. hierzu (21,40)) erheblich zu erweitern und zu vervollständigen. Die dabei zutage tretende Vielfalt und scheinbare Unvereinbarkeit der Spektren unterschiedlicher Verbindungen, vornehmlich Intensität und Depolarisationsgrad der Ramanlinien betreffend, verlangten nach Versuchen zu einer Erklärung. Erste Ansätze mittels Modellrechnung zu einer Erfassung der totalsymmetrischen Schwingungen des Azobenzols und des Dichlorazobenzols durch BURCHARDI sowie des Stilbens durch BACHMANN brachten Licht in das Dunkel, das die empirische Schwingungszuordnung umgab. Gleichzeitig zeigt sich, daß erhebliche Wellenzahlverschiebungen durch geringe Änderung wesentlicher Kraftkonstanten oder als Masseneffekte zu deuten sind. Aufbauend auf den Ergebnissen der Modellrechnung und unter Hinzunahme eigens für Moleküle des trans-Stilbentyps entwickelter vereinfachender Vorstellungen versuchten wir, eine Erklärung für die enormen Unterschiede bei den Streukoeffizientenwerten zu geben, die konsistent mit den bereits vorliegenden Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden und den Aussagen durch die Depolarisationsgradmessung ist.

Die damit entstandene grobe Arbeitshypothese vermag jedoch nur in erster Näherung die Meßergebnisse zu beschreiben. Vor allem scheint es uns wichtig, nach einer verbesserten Modellrechnung die Bestimmung der Veränderung der Molekülteilpolarisierbarkeiten anhand der Spektren isotopenmarkierter Moleküle zu überprüfen oder gar neu zu formulieren. Im gleichen Maße muß versucht werden, Wege zur Erfassung der Ringschwingungen zu finden. Als unzureichend für eine abschließende Diskussion erwies sich das vorliegende Spektrenmaterial resonanznah oder resonanzerregter Azoverbindungen, da wir nur Aussagen bei einem Resonanzabstand von mehr als 5000 cm^{-1} machen konnten. Für diese Studien wären unserer Ansicht nach Derivate des Stilbens, deren Elektro-

nenabsorptionsspektren keine Vorbanden besitzen, am besten geeignet, wollte man nicht ganz auf eine andere Verbindungsklasse ausweichen.

Die praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse unserer Untersuchungen, die wir mehr als ersten Schritt zur Lösung der anstehenden Aufgaben und weniger als endgültige Aussage ansehen, erstreckt sich im wesentlichen auf drei Problemkreise.

1. Über den angedeuteten Zusammenhang zwischen dem Streukoeffizienten und bestimmten schwingungsmechanischen Größen der Modellrechnung (Eigenvektor, PED-Wert) sollte es möglich sein, nicht nur die Wellenzahlwerte des registrierten Spektrums, sondern auch Depolarisationsgrad und Streukoeffizient markanter Ramanlinien als Kriterium in den Rechenprozeß einzubeziehen. Zumindest aber wurde klar, warum bestimmte Linien die stärksten des Spektrums sein müssen, warum die depolarisierten so schwach sind, ohne auf zwar bewährte, doch meist nicht zu beweisende Erfahrungssätze zurückgreifen zu müssen.

2. Die Vorstellung der Charakterisierbarkeit der Streukoeffizienten der Ramanlinien gewisser Schwingungen, die sich durch Konstanz der Wellenzahl auszeichnen können, halten wir dann für irrig, wenn dadurch die Kennzeichnung und Ähnlichkeit zweifellos ähnlicher Schwingungsformen sehr eng verwandter Moleküle durch den Wert des Streukoeffizienten ausgedrückt werden soll. Ähnlichkeit heißt nach unseren Ergebnissen gleiche Größenordnung des Streukoeffizienten. Als 'charakteristisch' jedoch wollen wir jene Unterschiede der Streukoeffizienten und, als Erweiterung, auch der Depolarisationsgrade ansehen, die nicht durch die Aussage des Elektronenabsorptionsspektrums, sondern allein durch die dem Molekül eigenen Normalschwingungen zu erklären sind.

3. Solange nun diese Einflüsse und Zusammenhänge nicht vollständig von uns übersehen werden, muß man vorsichtig sein, weitergehende Folgerungen aus dem Streukoeffizientenwert zu ziehen. Aussagen über Bindungsverhältnisse und Hybridisierung beispielsweise sollten Aufgaben der Modellrechnung sein, die indirekt aus dem Streukoeffizienten Informationen bezieht. Hinweise zum Ausmaß der Konjugation muß die Elektronenabsorptionsspektroskopie geben, die uns wiederum die Mittel zur Verfügung stellt, die 'Anomalien der

Streuintensität' (44) von Ramanlinien zu verstehen. Dies wollen wir für den normalen Ramaneffekt verstanden wissen und mit der Forderung nach genaueren Intensitätsmessungen, als dies heute möglich ist, verbinden.

Zusammenfassung

1. Mit dem Aufbau und der Erprobung eines photoelektrisch registrierenden Ramanspektrometers mit He-Ne-6328 Å-Laser als Erregerlichtquelle wurde die Voraussetzung für die Aufnahme der Ramanspektren von langwellig absorbierenden Verbindungen geschaffen. Die wesentlichen Merkmale der Ramanapparatur, die an anderer Stelle (1) ausführlich beschrieben wurden, werden genannt. (2.1.)

2. Für die Registrierung der Ramanspektren von Flüssigkeiten und Lösungen wird eine Kapillarküvette für 90 µl Probenvolumen beschrieben und ihre Vorteile für die Bestimmung des relativen korrigierten Streukoeffizienten einer Ramanlinie diskutiert. Mit dieser Küvette und den günstigen Gegebenheiten der Lasererregung ist es möglich geworden, alle apparativen Korrekturfaktoren bis auf die spektrale Empfindlichkeit auszuschalten. Fragen der erreichbaren Genauigkeit bei der Bestimmung des relativen korrigierten Streukoeffizienten und Verbesserungsmöglichkeiten der verwendeten Meßanordnung werden diskutiert. (2.2./2.3./2.4.)

3. Von über 30 Verbindungen, meist vom Typ des trans-Azobenzols, wurden die He-Ne-6328Å-erregten Ramanspektren registriert. Wellenzahl, Depolarisationsgrad und relativer korrigierter Streukoeffizient der beobachteten Ramanlinien werden mitgeteilt. Daneben wurden bei einigen Verbindungen Hg-c-5461Å-erregte Spektren aufgenommen. Die wesentlichen Daten der Elektronenabsorptionsspektren im sichtbaren und nahen UV-Bereich wurden zusammengestellt und durch eigene Messungen ergänzt. (2.5./2.6./Anhang Teil A und b).

4. Von den exakten Ergebnissen der Theorie der Streuintensität von Ramanlinien ausgehend, wird eine Beziehung in Form einer Arbeitshypothese zur Vorhersage relativer Unterschiede der Streukoeffizienten ähnlicher Schwingungen ähnlicher Moleküle vorgeschlagen. Dazu wird die Vorstellung von Molekülteilpolarisierbarkeiten entwickelt unter Hinzuziehung schwingungsmechanischer Größen, wie sie die Normalkoordinatenanalyse liefert. Im abge-

wandelten ersten Term der Streuformel der halbklassischen Theorie von SCHORYGIN treten damit nur noch Größen auf, die über die Elektronenabsorptionsspektroskopie und die Modellrechnung zu erhalten sind. (1.1. bis 1.2.3.)

5. Anhand der Streukoeffizienten der Linien von Stilben, gemessen mit drei Erregerlinien, und der Ergebnisse an Azoxybenzol, Azobenzol und einiger Derivate, die bei He-Ne-6328Å und Hg-c-5461Å-Erregung gewonnen wurden, wird über die Frequenzfaktoren gezeigt, daß für einen Resonanzabstand größer 5000 cm^{-1} der Streukoeffizient im wesentlichen durch den PLACZEKschen Term in der SCHORYGINschen Streuformel beschrieben werden kann.(3.1.)

6. Am Beispiel des Azobenzols, des ^{15}N-markierten Azobenzols und des perdeuterierten Azobenzols gelingt es, für die Brückenschwingungen zu zeigen, daß die Größe des Streukoeffizienten in Zusammenhang steht mit der Wurzel aus dem sog. PED-Wert (Energieanteiligkeit einer Kraftkonstanten an einer Normalschwingung) bestimmter Brückenkraftkonstanten und den Elementen der L-Matrix, die den Übergang vom System der Normalkoordinaten zu dem der inneren Koordinaten beschreiben. Es ist anhand der vereinfachenden Vorstellungen der Brückenpolarisierbarkeit möglich, Streukoeffizientenänderungen von 80 % als Markierungseffekt vorherzusagen. (3.2.1.)

7. Mit der Hinzunahme der charakteristischen Daten (Lage, Intensität, Halbwertsbreite) der A-Bande des Elektronenabsorptionsspektrums (π-π^*-Übergang) gelingt es, relativ zum Azobenzol in erster Näherung die Streukoeffizienten der Brückenschwingungen von Stilben und Dichlorazobenzol zu erklären (3.2.2.).

8. An vier weiteren Azobenzolderivaten wird der Brückenmarkierungseffekt studiert, der dem am Azobenzol gleich kommt. Dabei zeigt sich die Bedeutung des Streukoeffizienten für die Zuordnung berechneter und experimenteller Frequenzen aufgrund der entwickelten vereinfachenden Arbeitshypothese, deren Folgerungen konsistent mit den experimentellen Ergebnissen sind. (3.2.3.)

9. Diese Arbeitshypothese bildet auch die Grundlage bei dem Versuch, am Beispiel von über 25 Verbindungen die recht erheblichen Unterschiede in den Streukoeffizienten ähnlicher Schwingungen

ähnlicher Moleküle zu erklären, was mit wenigen Ausnahmen gelingt. Dabei werden erste Aussagen zu einer empirischen Schwingungszuordnung bestimmter Ramanlinien der untersuchten 30 Azoverbindungen gemacht. (3.3.)

10. Aufgrund der im Rahmen der vereinfachenden Vorstellungen zur Streuintensität gemachten Annahme, daß die Molekülteilpolarisierbarkeit der Azo- bzw. Methinbrücke im wesentlichen eine Polarisierbarkeitskomponente in Richtung der Polarisation des π-π^*-Übergangs besitzt, wird der Depolarisationsgrad $\varrho_n \approx 0{,}5$ der Ramanlinien, die Brückenschwingungscharakter haben, erklärt. Die Depolarisationsgrade weiterer typischer Liniengruppen werden diskutiert und damit wird eine Stütze der vorgetragenen vereinfachenden Vorstellungen gegeben. (3.4.)

11. Es wird versucht, mittels der Größe des Depolarisationsgrades und des relativen korrigierten Streukoeffizienten sowie der beobachteten Markierungseffekte und ihrer Deutung eine Zuordnung bestimmter, in allen Spektren wiederkehrender Ramanlinien zu geben. Das Auftreten typischer Linien und Liniengruppen wird zur Charakterisierung der Ramanspektren aromatischer Azoverbindungen verwendet. Die Grenzen einer sinnvollen Zuordnung werden abgesteckt. (4.1.1./4.1.2.)

12. Untersuchungen zum Problem der Protonierung an der Azobrücke bei Hydroxyazobenzol ergaben aufgrund der Ergebnisse, die mittels der Ramanspektren dreier Isotopenderivate des Hydroxyazobenzols erhalten wurden, daß das Proton sich nur an ein Stickstoffatom der Brücke jeweils anlagert, nicht aber an beide. Versuche zum gleichen Problem bei der konjugierten Säure des Benzalanilins und des Azobenzols ergaben nur Hinweise für die Protonierung, über die Form der Anlagerung kann nichts ausgesagt werden, solange nicht auch hier Isotopenderivate entsprechender Menge zur Verfügung stehen. (4.2.1./4.2.2.)

13. Schließlich erfolgt eine kritische Wertung der erhaltenen Ergebnisse und es werden Möglichkeiten zum Ausbau der vorgetragenen Arbeitshypothese und ihrer Bestätigung vorgeschlagen. Die Diskussion der Frage nach der Aussagekraft des relativen korrigierten Streukoeffizienten einer Ramanlinie ergibt, daß die Erwartungen nicht zu weit gesteckt werden dürfen.

Tabelle 1: Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen

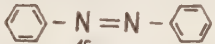
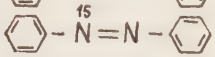
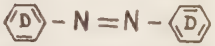
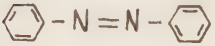
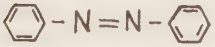
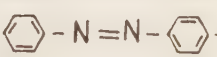
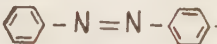
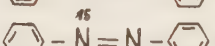
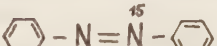
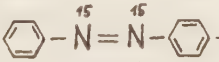
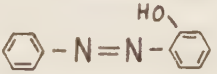
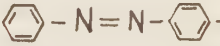
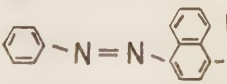
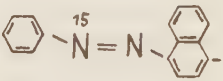
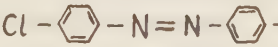
lfd.Nr.	Name	Anhang A Blatt	Struktur
I	trans-Stilben	1	
II	Diphenyl	1	
III	trans-Azobenzol	2	
IV	^{15}N-trans-Azobenzol	3	
V	D_{10}-trans-Azobenzol	3	
VI	p-Amino-trans-Azobenzol	4	
VII	p-Nitro-trans-Azobenzol	5	
VIII	p-Dimethylamino-trans-Azobenzol	4	
IX	p-Hydroxy-trans-Azobenzol	6	
X	p-Hydroxy-^{15}N=N-trans-Azobenzol	7	
XI	p-Hydroxy-^{15}N=N-trans-Azobenzol	7	
XII	p-Hydroxy-^{15}N=^{15}N-trans-Azobenzol	7	
XIII	o-Hydroxy-trans-Azobenzol	8	
XIV	p-Methoxy-trans-Azobenzol	5	
XV	Benzol-(1azol)-naphthyl-4-phenylamin	9	
XVI	Benzol-(1^{15}N=N1)-naphthyl-4-phenylamin	9	
XVII	p-,p'-Dichlor-trans-Azobenzol	8	

Tabelle 1: Fortsetzung

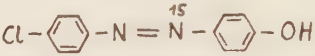
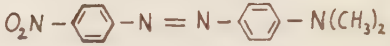
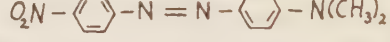
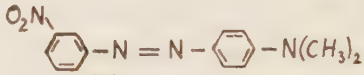
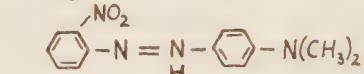
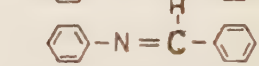
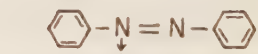
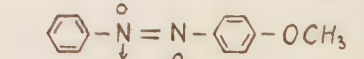
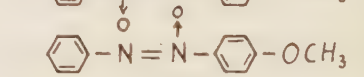
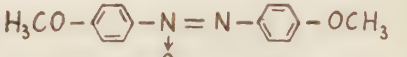
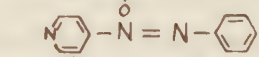
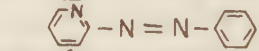
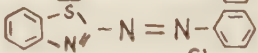
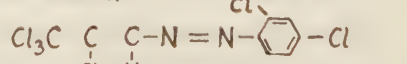
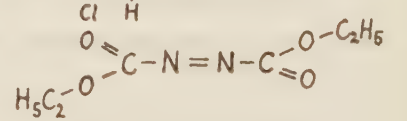
lfd.Nr.	Name	Anhang A Blatt	Struktur
XVIII	p-Chlor-,p'-Hydroxy-trans-Azobenzol	10	
XIX	p-Chlor-,p'-Hydroxy-$N=^{15}N$-trans-Azobenzol	10	
XX	p-Nitro-,p'-dimethyl-amino-trans-Azobenzol	11	
XXI	p-Nitro-,p'-dimethylamino-$N=^{15}N$-trans-Azobenzol	11	
XXII	m-Nitro-,p'-dimethyl-amino-trans-Azobenzol	12	
XXIII	o-Nitro-,p'-dimethyl-amino-trans-Azobenzol	12	
XXIV	trans-Benzalanilin	13	
XXV	trans-Azoxybenzol	14	
XXVI	p-Methoxy-$N^{\uparrow O}=N$-Azoxy-benzol	15	
XXVII	p-Methoxy-$N^{\uparrow O}=N$-Azoxy-benzol	15	
XXVIII	p-,p'-Dimethoxy-trans-Azoxybenzol	14	
XXIX	4-N-Pyridin-azo-benzol	16	
XXX	2-N-Pyridin-azo-Benzol	16	
XXXI	2-Benzolazo-benzthiazol	10	
XXXII	2-Chlor-3-trichlor-propen(1)-(1azol)-2,4-dichlorbenzol	17	
XXXIII	Azodicarbonsäurediäthyl-ester	17	

Tabelle 2: Daten der Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen (ν_{max} und HWB in cm^{-1})

Substanz	Vorbande			A-Bande			B-Bande	
	ν_{max}	HWB	χ_{max}	ν_{max}	HWB	χ_{max}	ν_{max}	χ_{max}
I	0	-	-	33900*	6000	$28 \cdot 10^3$*	43000*	
				30540*		f=0,73	41890*	f=0,32
II	0	-	-	38600	2500	$16 \cdot 10^3$	-	-
III	22560	4500	450-760	31650	5800	$20 \cdot 10^3$*	43780	$13,4 \cdot 10^3$
				28330*		f=0,51	42020*	f=0,27
VI	22200	~4700	730	27000	4700	$25,5 \cdot 10^3$		
				25000*		f=0,52	38760*	f=0,36
VII	21500	4750	700	30000	6030	$21,5 \cdot 10^3$	45980	$11,5 \cdot 10^3$
VIII	22200		770	24700	4300	$24 \cdot 10^3$	-	-
				22960*		f=0,38	36150*	f=0,20
IX	22200	4700	800	28600	5000	$22 \cdot 10^3$	-	-
XIII	-	-	-	25800	6000	$13,5 \cdot 10^3$	37800	$27 \cdot 10^3$
XIV	22500	-	850	28800	5100	$22 \cdot 10^3$	-	-
XV	-	-	-	21800	4900	$32 \cdot 10^3$	-	-
XVII	22200	4500	650	30500	5600	$22 \cdot 10^3$	-	-
XVIII	22700	4600	800	28200	5000	$24 \cdot 10^3$	-	-
XX	-	-	-	21900	4700	$34 \cdot 10^3$	-	-
XXII	21700	~4500	-	23500	4500	$31 \cdot 10^3$	-	-
XXIII	-	-	-	23200	4500	$32 \cdot 10^3$	-	-
XXIV	0	-	-	31700 } 38200 }	~6500	$19 \cdot 10^3$	42400 45500	-
XXV	0	-	-	30600	5700	$15 \cdot 10^3$	-	-
XXVI	0	-	-	28500	5300	$23 \cdot 10^3$	-	-
XXVIII	0	-	-	28200	5500	$18 \cdot 10^3$	-	-
XXIX	21600	4700	~400	32000	6000	$19 \cdot 10^3$	-	-
				28900*		f=0,51	42460*	f=0,14
XXX	21700	4700	400	31800	6300	$13 \cdot 10^3$	-	-
XXXI	~21800	4600	320	27200	~6800	$11 \cdot 10^3$	-	-
XXXII	21500	4700	870	28800	6800	$23 \cdot 10^3$	-	-
XXXIII	24500	4500	~30	-	-	-	-	-

Erklärung: "*" = Werte nach BACHMANN (1), zweite Zeile Werte des Tieftemperaturspektrums mit Angabe der Oszillatorenstärke f. "-" = nicht sicher beobachtbar; "0" = nicht vorhanden.

Tabelle 3: Zur Frage des Intensitätsanstieges der Ramanlinien von trans-Stilben bei Erregung mit:
He-Ne-6328Å = 15800 cm^{-1}; Hg-c-5461Å = 18307 cm^{-1};
Hg-e-4358Å = 22938 cm^{-1}

Linie ν_j (cm^{-1})	S (He-Ne)	S (Hg-c)	S (Hg-e)	$F_{fx,c} = \frac{S(Hg\text{-}c)}{S(He\text{-}Ne)}$	$F_{fx,e} = \frac{S(Hg\text{-}e)}{S(He\text{-}Ne)}$
406	0,16	-	0,49	-	3,1
617,5	0,41	0,41	0,91	1,0	2,3
639	0,16	0,18	0,64	1,1	4,0
849	0,62	0,88	1,3	1,4	2,1
865,5	0,57	0,57	1,0	1,0	1,8
958,5	2,9	4,1	9,5	1,4	3,3
988,5	0,78	-	1,9	-	2,4
999,5	9,3	11	20	1,2	2,2
1027,5	1,2	1,5	1,7	1,3	1,4
1155,5	1,7	1,8	2,8	1,1	1,7
1182	6,6	-	22	-	3,4
1193,5	25	35	62	1,4	2,5
1290,5	1,5	1,9	2,5	1,3	1,4
1320	5,8	8,2	19	1,4	3,3
1335	4,8	6,9	15	1,5	3,1
1445,5	3,0	4,8	9,4	1,6	3,1
1490,5	3,0	3,8	9,9	1,3	3,3
1575	6,2	9,0	21	1,5	3,4
1597,5	59	77	160	1,3	2,7
1620	6,8	-	15	-	2,2
1637	75	110	210	1,4	2,8

Tabelle 3a: Zur Frage des Intensitätsanstieges der Ramanlinien von Azobenzol und fünf seiner Derivate bei Erregung mit He-Ne-6328Å und Hg-c-5461Å

Azobenzol:

$\nu_j\,(cm^{-1})$	1002,5	1145	1183,5	1314	1442	1473	1494	1593,5/96,5
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,3	1,6	1,4	1,6	1,6	1,4	1,7	2,0

p-Amino-azobenzol:

$\nu_j\,(cm^{-1})$	1140	1186	1308	1423,5	1587/1593/1598,5
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,7	1,4	1,6	1,6	1,8

p-Nitro-azobenzol:

$\nu_j\,(cm^{-1})$	1105,5/12	1144	1180	1309,5	1345
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,6	2,1	1,9	1,9	2,9
$\nu_j\,(cm^{-1})$	1410	1447	1468,5	1490	1593
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,7	1,5	1,2	1,3	2,3

p-Hydroxy-azobenzol:

$\nu_j\,(cm^{-1})$	1140,5	1183,5	1312	1433,5	1468,5	1593/1608
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	2,0	2,8	2,0	1,9	1,7	2,2

p-p'-Dichlor-azobenzol:

$\nu_j\,(cm^{-1})$	919	1000/09	1091,5	1145,5	1181	1299/1310
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,4	1,9	1,4	1,8	1,6	2,0
$\nu_j\,(cm^{-1})$	1400	1458	1483,5	1581/88,5		
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	2,0	1,8	1,8	2,5		

Azoxybenzol:

$\nu_j\,(cm^{-1})$	615	998,5/1003	1095,5	1104	1152,5/1163	1174,5	1212
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,2	1,2	1,4	1,7	1,2	1,6	1,0
$\nu_j\,(cm^{-1})$	1275	1300	1330,5	1439,5	1480,5	1572,5	1591/93
$F_{fx,c}=\frac{S(Hg-c)}{S(He-Ne)}$	1,4	1,4	1,5	1,1	1,4	1,1	1,4

Tabelle 4: Halbempirische Berechnung der Streukoeffizienten der Brückenschwingungen von Azobenzol (1.Zeile), ^{15}N-Azobenzol (2.Zeile) und D_{10}-Azobenzol (3.Zeile) nach Daten der Modellrechnung

ω_j	$\nu_j(cm^{-1})$ berechn.	$\nu_j(cm^{-1})$ gem.	PED (n^2) $\cdot 10^{-3}$	PED (u_1^2) $\cdot 10^{-3}$	$N_{xk}^{(j)}$ $\cdot 10^{-4}$	$\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})}$ +)	$\sqrt{S_{gem.}}$
7	1490	1473	34	66	550	3,0	6,3
	1489	1467	19	58	540	2,9	5,4
	1470	1514	78	65	34	0,18	0,78
10	1436	1494	260	14	886	4,8	5,0
	1429	1485	96	3	336	1,8	2,0
	1417	1342	53	49	435	2,3	3,2
11	1409,5	1442	460	93	1515	8,1	8,8
	1395	1428	580	114	1886	10	10
	1337	1467	708	120	2190	12	12
12	1318	1314	15	21	46	0,25	0,29
	1317	1312	26	24	21	0,11	0,29
	848	823	14	8	72	0,38	0,57
13	1188,5	1183,5	5	9	57	0,30	4,9
	1188,5	1181	5	6	44	0,24	4,6
	798	842,5	3	0	0,0	0,0	0,77
15	1143	1145	70	380	1845	9,9	8,1
	1139,5	1142	78	360	1790	9,6	8,4
	1110	1128/33	49	369	1636	8,8	8,3
18	989	988,5	3	13	58	0,31	0,59
	988,5	987,5	4	13	59	0,31	0,63
	949	949	3	30	113	0,61	0,70
20	653	613,5	9	66	181	0,97	0,81
	652,5	612	9	64	175	0,94	0,88
	643	632	8	71	171	0,91	0,57
22	281,5	250	81	33	363	2,0	0,43
	281,5	248	82	33	363	2,0	0,55
	247	244	103	424	390	2,1	0,61
Für D_{10}-Azobenzol zusätzlich:							
8	1461	?	3	14	204	1,1	-
9	1337	?	12	25	72	0,38	-
19	1110	912	0	66	211	1,1	0,97

+) $\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})} = 53,5 \cdot N_{xk}^{(j)}$

Tabelle 5: Halbempirische Berechnung der Streukoeffizienten einiger Brückenschwingungen von p-,p'-Dichlorazobenzol und trans-Stilben nach Daten der Modellrechnung

Dichlorazobenzol:

ω_j	ν_j (cm^{-1}) berechn.	ν_j (cm^{-1}) gem.	PED (n^2)	PED (u_1^2)	PED (t_i)	$N_{xk}^{(j)}$	$\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})}$	$\sqrt{S_{gem.}}$
			$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-4}$		
6	1495	1483,5	36	64	600	214	1,0	5,3
9	1459	1458	734	101	60	2400	11,5	11
12	1185	1181	4	6	100	45	0,2	5,3
13	1152	1145,5	59	310	150	1600	7,7	9,1
14	1095	1091,5	3	42	400	190	0,9	3,6
17	934	919	0	137	490	420	2,0	1,3

+) $\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})} = 48 \cdot N_{xk}^{(j)}$

trans-Stilben:

ω_j	ν_j (cm^{-1}) berechn.	ν_j (cm^{-1}) gem.	$N_{xk}^{(j)}$	PED (t_i)	$\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})} = 30 \cdot N_{xk}^{(j)}$	$\sqrt{S(N_{xk}^{(j)})} = 42 \cdot N_{xk}^{(j)}$	$\sqrt{S_{gem.}}$
			$\cdot 10^{-4}$				
7	1670	1637	3100	0,08	9,3	13	8,7
8	1598	1620 1575	725	0,62	2,2	3,0	2,6 2,5
9	1534	1597,5	17	1,2	0,05	0,07	7,7
10	1498		22	1,0	0,06	0,09	-
11	1486	1490,5	66	0,54	0,18	0,27	1,7
12	1453	1445 oder	35	0,29	0,1	0,13	1,7
13	1407	1445	500	0,10	1,5	2,1	1,7
14	1311	1335 1320	796	0,15	2,4	3,4	2,2 oder 2,4
15	1231	1245	180	0,12	0,54	0,76	nicht gem.
16	1189	1193,5	0	0,06	0	0	5,0
21	938	958,5 865,5	670	0,22	2,1	2,8	1,7 0,77
23	608	639 617,5	67	0,06	0,21	0,28	0,4 0,65
24	262	406	117	0,05	0,35	0,49	0,4

Tabelle 6: Zum Brückenmarkierungseffekt an den Streukoeffizienten einiger markanter Schwingungen des Azobenzols und vier seiner Derivate (ΔS ist die prozentuale Streukoeffizientenänderung bezogen auf den Wert bei der unmarkierten Verbindung)

Molekül	1		2		3		4		5		6		7		8	
	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)	ν_j	S ΔS(%)
III	1002,5	10	1145	66	1183,5	24	1314	8,3	1442,5	77	1473	39	1494	25	1595	26
		+10		+6		-13		+1		+30		-26		-84		+23
IV	1001,5	11	1142	70	1181	21	1312	8,4	1428	100	1467	29	1485	4	1592	32
IX	1000,5	8,5	1140,5	120	1183,5	45	1312	13	1433,5	210	1468,5	72	1485	21	1593	31
		+18		-12		-26		-8		-18		-93		+155		+13
X	1000,5	10	1139,5	100	1181,5	33	1311	12	1418	170	1449	5,4	1464,5	54	1591,5	35
XV	1000,5	70	1143,5	530	1192,5	470	1309,5	180	1395	220	1424	1400	1462	370	1595	100
		+43		-16		-18		+11		+136		-37		-44		+47
XVI	998	100	1141	450	1189	400	1307	210	1391,5	520	1411,5	910	1457	210	1594	150
XVIII	1009	7	1140	220	1183	84	-	-	1399,5	95	1438	320	1460	170	-	-
		+210		-19		-8				+41		-28		-67		
XIX	1010	22	1137	180	1182	77	-	-	1395	130	1428	230	1451	57	-	-
XX	1007,5	29	1138,5	850	1194	170	1313	160	1397,5	780	1446	380	1466	35	1588,5	410
		+68		+84		+45		+107		+76		-28		-72		+78
XXI	1007,5	48	1136,5	1600	1194	250	1311	330	1388,5	1400	1442,5	270	1460	10	1588,5	730

Tabelle 7: Streukoeffizienten der Linien im Bereich der (-N=N-)-Brückenschwingungen von Azobenzol (III) und seinen Derivaten sowie zweier aliphatischer Azoverbindungen und an Stilben (I)

	III		I		XXIV		XXV		XXIX		XXX		XXXI		XXXII	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1442,5	77	1637	75	1628,5	37	1439,5	21	1447,5	40	1421	25	1415,5	440	1435	140
											1450	14	1442	80		
2	1494	25	1597,5	59	1592	35	1480,5	28	1491	24	1493	28	1464	76	1380	48
3	1395	0,8	1445,5	3,0	1451,5	2,3	1402	0,16	1405	2,0	1442	2,9	1405	60		
4	1473	39	1490,5	2,8	1484,5	3,4	1572,5	7,3	1469	39	1478,5	16	1484	6,5		

	VII		VI		VIII		XIV		IX		XIII		XV	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1447	74	1423,5	330	1410	79	1444,5	96	1433,5	210	1420	230	1395	220
					1420	250								
2	1490	42	1483	11	1483	11	1486	16	1485	21	1487,5	16	1424	1400
3	1410	29	1446,5	40	1438,5	86	1416,5	71	1390	5	1459,5	11	1462	370
4	1468,5	60	1465,5	130	1462	110	1467,5	96	1468,5	72	1473	7	1486	51

	XVII		XVIII		XX		XXIII		XXII		XXVIII		XXXIII		ABN +)	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1458	120	1438	320	1397,5	780	1409	670	1408,5	610	1413	27	1452	0,63	1453	2,4
															(~1560	~1)
2	1483	28	1481	38	1425	410	1452	170	1458	300	1470	40	1551	0,48	1672	2,8
3	1365	1,8	1399,5	95	1379	39	1417	310	1418	530	1461,5	25				
4	1400	31	1460	170	1446	380	1448	160	1438	58	1497	25				
					1466	35	1475	27								

+) Messungen nach (20), Hg-e-erregt.

Tabelle 8: Streukoeffizienten weiterer für Azoverbindungen typischer Schwingungen

	III		I		XXIV		XXV		XXIX		XXX	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1145	66	1193,5	25	1191	14	1144	0,17	1147,5	39	1149	28
							1152,5	0,70				
2	1157,5	3	1155,5	1,7	1156	1,5	1163	0,85	-	-	-	-
3	1183,5	24	1182	6,6	1168,5	11	1174,5	3,2	1175	27	1185	32
4	1002,5	10	999,5	9,3	1000	6,8	988,5	4,8	1001	4,7	1000	4,6
							1003	2,5	990	3,2	991	4,6
5	1595	26	1597,5	59	1592	35	1592	20	1586	12	1583,5	2,2
									1592	7,0	1590	9,6
6	613,5	0,65	617,5	0,41	616,5	0,38	615	0,39	612	-	614	0,55
											625	0,50

	XXXI		XXXII		VII		VI		VIII		XIV	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1124	65	1128	30	1144	97	1140	230	1138	240	1147	120
2	1153,5	120	1157	85	-	-	1153	7,8	1154	7,1	1157	4,7
3	1184	200	1139,5	21	1180	34	1186	64	1192,5	38	1181,5	13
											1185	28
4	1002,5	12	-	-	999,5	6,6	1000	13	999	8,9	1001	7,0
	988	1,4			1008,5	1,3						
5	1586,5	11	1600	36	1593	58	1593	19	1592,5	24	1594	12
	1595,5	29					1598,5	34	1585	11	1588	8,3
6	613/ 20	2,6	599	0,71	614	0,38	616	0,84	614	1,4	615,5	0,60

Tabelle 8: Fortsetzung

	IX		XIII		XV		XVII		XVIII	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1140,5	120	1146	61	1143,5	530	1145,5	82	1140	220
2	1153,5	7,7	1159	29	1172	74	-	-	1152	15
3	1183,5	45	1184,5 1191	40 17	1192,5	470	1181	28	1183	84
4	1000,5	8,5	1001,5	6,9	1000,5	70	1000 1009	0,8 1,6	1009	6,9
5	1593	31	1596	35	1595	103	1588,5	29	1590	72
6	615,5	-	-	-	612	18	624,5	1,1	-	-

	XX		XXII		XXIII		XXVIII		XXXIII	
	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S	ν_j	S
1	1138,5	850	1146	560	1132	410	1171	15	1116	0,19
2	-	-	-	-	1147	300	1158	1,9	-	-
3	1194	170	1192	160	1195,5	140	1183	3,5	1163	0,03
4	1007,5	29	999	31	-	-	-	-	-	-
5	1588,5	410	-	-	-	-	1600,5	48	-	-
6	-	-	-	-	-	-	610	0,8	623	0,02

Tabelle 9: Depolarisationsgrade einiger 'typischer Linienguppen' der Azoverbindungen (Depolarisationsgrad $\varrho \equiv \varrho_n$)

	III		I		XXIV		XXV		XXIX		XXX	
	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n
1	1442,5	0,48	1575	0,45	1592	0,42	1439,5	0,46	1447,5	0,45	1421	0,53
		*0,52									1450	0,56
2	1494	0,51	1637	0,45	1628,5	0,40	1480,5	0,51	1493	0,55	1493	0,53
		*0,56										
3	1145	0,41	1193,5	0,41	1168,5	0,41	1174,5	0,37	1147,5	0,47	1149	0,50
		*0,39										
4	1002,5	0,18	999,5	0,20	1000	0,12	1003	0,23	1001	0,26	1000	0,26
		*0,18										
5	912	0,66	865,5	0,67	916	0,84	922	p	-	-	933	0,67
		*0,80									915	0,83
6	1595	0,59	1620	0,63	1592	0,42	1592	0,56	1586	0,69	1590	0,65
		*0,57	1597,5	0,56					1592	0,74		

	XXXI		II		VII		VI		VIII		XIV	
	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n
1	1415,5	0,48	-	-	1447	0,52	1423,5	0,55	1410	0,65	1444,5	0,52
	1442	0,51							1420	0,51		
2	1464	0,52	-	-	1490	0,56	1483	0,67	1483	0,72	1486	0,48
3	-	-	(1182,5	0,23)	1144	0,48	1140	0,47	1138	0,48	1147	0,41
4	1002,5	0,37	1003	0,10	999,5	0,23	1000	0,43	999	0,35	1001	0,29
5	875	0,77	-	-	930	0,71	931	0,71	928	-	-	-
6	1586,5	0,69	1594	0,64	1593	0,58	1593	0,63	1585	0,76	1588	0,29
	1595,5	0,62					1598,5	0,57	1592,5	0,58	1594	0,59

Der vorgestellte * zeigt den Depolarisationsgrad der zugehörigen Linie der ^{15}N-markierten Verbindung an.

Tabelle 9: Fortsetzung

	IX		XIII		XV		XXXII		XVII		XVIII	
	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n
1	1433,5	0,53	1420	0,47	1395	0,31	1380	0,48	1458	0,53	1438	0,48
						*0,54						*0,55
2	1485	0,55	1487,5	0,63	1424	0,35	1435	0,50	1483,5	0,56	1481	0,66
						*0,57						
3	1140,5	0,47	1146	0,55	1143,5	0,47	1139,5	0,37	1145,5	0,46	1140	0,43
						*0,61	1228	0,44				*0,48
4	1000,5	0,52	1001,5	0,31	1000,5	0,33	-	-	1000	0,35	1009	0,31
						*0,31			1009	0,37		
5	-	-	943?	0,23	-	-	893	0,53	919	0,73	-	-
6	1593	0,62	1596	0,51	1595	0,45	1576,5	0,61	1588,5	0,50	1590	0,52
					1575	0,58						

	XX		XXII		XXIII		XXVIII		XXXIII	
	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n	ν_j	ϱ_n
1	1397,5	0,46	1409	0,50	1408,5	0,51	1413	0,48	1452	0,78
		*0,55								
2	1425	0,48	1452	0,55	1458	0,59	1470	0,51	1551	0,25
		*0,52								
3	1138,5	0,47	1146	0,52	1132	0,44	1171	0,37	1163	0,39
		*0,52								
4	1007,5	0,45	999	0,43	-	-	-	-	-	-
		*0,43								
5	914	0,79	-	-	-	-	913	0,30	935	0,66
									985	0,70
6	1588,5	0,39	-	-	-	-	1600,5	0,43	-	-
		*0,54								

Der vorgestellte * zeigt den Depolarisationsgrad der zugehörigen Linie der ^{15}N-markierten Verbindung an.

Tabelle 10: ^{15}N-Markierung und Protonierung an der Azobrücke des p-Hydroxyazobenzols

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
IX, p-Hydroxy-N=N-azobenzol											
ν_j	1000,5	1140,5	1153,5	1183,5	1312	1433,5	1468,5	1485	1593	1608	1
S	8,5	120	7,7	45	13	210	72	21	31	21	
ϱ_n	0,52	0,47	0,48	0,50	0,52	0,53	0,61	0,55	0,62	0,66	
IX, p-Hydroxy-N=N-azobenzol*											
ν_j	1000,5	1142	1157	1185	1312	1409	1434,5	1468,5	1484,5	1593	1607,5	2
S	12	210	11	69	21	120	170	120	19	57	28	
ϱ_n	0,37	0,46	0,58	0,52	0,55	0,46	0,51	0,55	0,57	0,56	0,52	
XII, p-Hydroxy-^{15}N=^{15}N-azobenzol											
ν_j	1000,5	1137	1155	1181	1310	1399,5	1446	1463	1591	1605	3
S	16	190	14	56	34	350	14	32	82	45	
ϱ_n	0,31	0,47	0,59	0,58	0,64	0,51	0,80	0,72	0,70	0,70	
X, p-Hydroxy-N=^{15}N-azobenzol											
ν_j	1000,5	1139,5	1155	1181,5	1311	1418	1449	1464,5	1591,5	1606	4
S	10	100	3,6	33	12	170	5,4	54	35	18	
ϱ_n	0,30	0,46	0,64	0,54	0,48	0,48	0,80	0,64	0,55	0,63	
XI, p-Hydroxy-^{15}N=N-azobenzol											
ν_j	1000,5	1138,5	1156,5	1182	1311	1418	1448,5	1464,5	1590,5	1605	5
S	9,8	130	10	48	13	230	15	70	42	21	
ϱ_n	0,29	0,47	0,54	0,54	0,37	0,55	0,80	0,52	0,55	0,40	
XI, p-Hydroxy-^{15}N=N-azobenzol*											
ν_j	1000,5	sh1131	1139	1153	1185	1310	1383	1390	1419	1449 / 1463	1590	1605,5	6
S	12	56	120	12	45	23	70	97	140	110	50	17	
ϱ_n	0,25	0,67	0,43	0,62	0,54	0,41	0,47	0,47	0,54	0,67	0,68	0,65	

Der nachgestellte '*' weist darauf hin, daß dem Lösungsmittel 10 % 0,1n NaOH zugefügt wurden.

Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse bei der Durchführung derselben und die Unterstützung, die er mir bei der Bewältigung auftretender Schwierigkeiten zuteil werden ließ. Ich schulde Dank allen meinen Arbeitskollegen für Hilfe, Hinweise, Ratschläge und viele Diskussionen. Der Werkstatt der Sektion Physik, vornehmlich Herrn R. Kirchinger, gilt mein Dank für die Ausführung zahlreicher mechanischer Arbeiten. Für die Bereitstellung einer Großzahl der untersuchten Azoverbindungen danke ich den Herren Doz. Dr. H. Bock, München, Prof. Dr. S. Hünig, Würzburg, Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, und Prof. Dr. A. Roedig, Würzburg. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Hilfe beim Aufbau der Ramanapparatur gedankt.

Anhang Teil A

Die Ramanspektren der untersuchten Verbindungen

Zeichenerklärung:

ν_i = Ramanverschiebung in cm^{-1}

ρ_n = Depolarisationsgrad bei Erregung mit natürlichem Licht

S = relativer korrigierter Streukoeffizient (für CCl_4, 459 cm^{-1} ist S = 1,00)

r = reziproker Molenbruch = Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro Probenmolekül

vorgestelltes 'a' bei den Wellenzahlen zeigt eine Unsicherheit von maximal ± 3 cm^{-1} an; sonst $\pm 0{,}5$ cm^{-1}

vorgestelltes 'a' bei den Depolarisationsgraden deutet auf einen Fehler über 10 % hin

vorgestelltes 'b' bei den Streukoeffizienten deutet auf eine Unsicherheit bis zu 20 % hin. Die der anderen Werte liegt maximal bei 15 %.

vorgestelltes 'sh' bei den Wellenzahlangaben weist auf eine in Form einer Schulter beobachtete Ramanlinie hin.

I
trans-Stilben in CCl_4

1) He-Ne-erregt, r = 40,9
2) Hg-c-erregt , r = 33,2
3) Hg-e-erregt , r = 41,1

ν_j	ρ_n	$S^{1)}$	$S^{2)}$	$S^{3)}$
406	a0,5	b0,16	-	b0,49
617,5	0,78	0,41	b0,41	0,92
639	0,18	b0,16	b0,18	b0,64
835	a0,65	b0,20		
849	0,86	0,62	0,88	1,3
865,5	0,67	0,57	b0,57	1,0
915	0,45	0,21	-	-
958,5	0,44	2,9	4,1	9,5
988,5	0,22	0,78	-	b1,9
999,5	0,20	9,3	11	20
1027,5	0,13	1,2	b1,5	b1,7
1052,5	0,57	b0,24	-	-
a1069	0,67	b0,10	-	-
1155,5	0,79	1,7	b1,8	2,8
1182	0,41	6,6	-	22
1193,5	0,41	25	35	62
1245	-	-	-	-
1290,5	0,60	1,5	1,9	2,5
1320	0,42	5,8	8,2	19
1335	0,44	4,8	6,9	15
a1378	a0,60	b0,39	-	-
1445,5	0,52	3,0	4,8	9,4
1490,5	0,47	3,0	3,8	9,9
1538	a0,86	b0,48	-	-
1575	0,45	6,2	9,0	21
1597,5	0,56	59	77	159
1620	0,63	6,8	-	b15
1637 sh1645	0,45	75	108	213
1733	0,50	0,68	-	

II
Diphenyl in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 9,02

ν_j	ρ_n	S
137	pol	0,03
268,5	0,47	0,18
409	0,46	0,12
545	a0,29	b0,02
613	0,82	0,18
625	0,84	0,04
742	0,17	0,62
839	0,46	0,29
968	0,16	0,17
a986	0,32	0,12
1003	0,10	4,0
1031	0,05	1,1
1088,5	a0,26	b0,06
1156,5	0,86	0,49
1182,5	0,23	0,27
1190,5	0,19	0,17
a1222	a0,18	b0,06
1243,5	0,20	0,47
1284,5	0,26	6,6
1322,5	0,28	0,10
1403	a0,10	b0,14
1458,5	0,86	0,13
1483	a0,40	b0,04
1507	0,37	0,84
1594	0,64	4,4
1612	0,59	7,6

III
Azobenzol in CCl_4

1) He-Ne-erregt, r = 31,9
2) Hg-c-erregt , r = 366

ν_j	δ_n	$S^{1)}$	$S^{2)}$
250	0,75	0,18	
a410	0,86	b0,07	
548	0,82	0,21	
a592	0,86	b0,08	
613,5	0,73	0,65	
670	0,43	0,21	
839	0,86	0,23	
912	0,66	0,42	
937	0,86	0,47	
988,5	0,41	0,35	
1002,5	0,18	10	b13
1023	0,10	0,68	
1041,5	a0,11	b0,32	
1068	0,86	b0,09	
1145	0,41	66	102
1157,5	0,57	3,2	
1183,5	0,48	24	34
1218	0,36	0,26	
1244,5	0,39	0,57	
1296	0,68	0,64	
1314	0,46	8,3	b13
1379	0,31	0,66	
1395	0,33	0,76	
1442,5	0,48	77	130
1473	0,51	39	55
1494	0,51	25	43
1593,5	0,59	26	b51
96,5			

III
Azobenzol in H_2SO_4 (97 %)

He-Ne-erregt, konz.Lösung

ν_j	δ_n	$S^{+)}$
515,5	-	-
608	a0,29	b2,2
831	a0,17	b2,8
900	0,18	17
920	0,17	14
1001	0,31	10
1023	0,43	4,6
1046	a0,18	b3,0
1101,5	0,64	3,8
1124	a0,57	b3,2
1160	0,31	150
1174	0,45	13
1194,5	0,33	30
a1220	a0,11	b3,1
a1246,5	a0,13	b2,8
1313	0,67	5,2
1334	0,40	18
1395,5	0,32	500
1455	0,37	53
1464	a0,57	b3,2
1487	0,46	10
1545,5	0,37	180
1581,5	0,33	b14
1586,5	0,33	b3,3
1596	0,47	33
1614	0,57	b5,9
1623,5	0,53	b12

+) Normierung:
$S(1001cm^{-1}) := 10$

IV

^{15}N-Azobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 47,5

ν_j	ϱ_n	S
248	0,67	b0,30
543,5	a0,46	b0,26
612	0,75	0,78
667	a0,46	b0,33
839	a0,75	b0,47
908	0,86	0,80
933,5	0,80	0,58
987,5	a0,46	b0,41
1001,5	0,18	11
1021,5	0,15	0,55
sh1138 1142	0,39	70
1156	0,71	3,3
1181	0,47	21
1298	0,73	0,64
1312	0,47	8,4
1393	0,47	2,2
1428	0,52	100
(1443)	0,53	6,2
1467	0,56	29
(1473) 1485	0,48	4,2
(1494)	a0,46	b2,1
1590	0,57	16
1593	0,57	16

Die in Klammer gesetzten Linien kommen von geringen Mengen unmarkierten Azobenzols.

V

D_{10}-Azobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 32,55

ν_j	ϱ_n	S
244	a0,79	b0,37
352	a0,53	b0,41
548	0,86	b0,07
588	0,85	0,52
632	a0,71	0,32
653,5	0,47	0,30
a823	0,57	0,33
842,5	0,77	0,59
859	0,20	2,0
912	0,68	0,93
949	0,11	b0,49
959,5	0,18	8,6
973	0,22	0,58
1010	0,37	0,47
1041	0,39	0,83
1128 1133,5	0,45	69
a1175	0,50	0,46
a1188	0,50	0,59
1216	0,41	0,53
1238	0,41	0,36
1301	0,67	3,1
1342	0,57	11
1351	0,51	47
a1394 1403,5	0,48	1,5
1467	0,55	140
1514	0,73	0,61
1561/68	0,60	16
1583	0,84	0,99

VI
p-Aminoazobenzol in CCl_4

1) He-Ne-erregt, r = 150,3
2) Hg-c-erregt , r = 1531

ν_j	ϱ_n	$S^{1)}$	$S^{2)}$
616	a0,46	b0,84	
836,5	a0,50	b1,7	
850	a0,86	b0,82	
931	a0,71	b2,3	
1000	0,43	13	
sh1130 / 1140	0,47	230	380
a1153	0,66	7,8	
1186	0,51	64	90
a1220	a0,25	b3,9	
1238	0,52	7,1	
1289,5	0,47	9,7	
1308	0,57	27	b43
1423,5	0,55	330	530
1446,5	0,71	40	
1465,5	0,60	130	
1483	0,67	11	
1587	0,64	14	
1593	0,63	19	120
1598,5	0,57	34	
1618,5	0,67	19	

VIII
p-Dimethylaminoazobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 88,7

ν_j	ϱ_n	S
513	0,46	2,8
541	0,36	1,5
614	0,67	1,4
739	0,67	0,89
824	0,78	4,4
986	pol	0,3
999	0,35	8,9
sh1125 / 1138	0,48	240
1154	0,67	7,1
1192,5	0,52	38
1229	0,64	2,3
1239	0,50	7,5
1305	0,51	7,4
1312	0,47	33
1359	0,56	40
1410	0,65	79
1420	0,51	250
1438,5	0,64	86
1462	0,56	110
1483	0,73	11
1585	0,76	11
1592,5	0,58	24
1602	0,64	42

VII
p-Nitroazobenzol in CCl_4

1) He-Ne-erregt, r = 105,3
2) Hg-c-erregt , r = 1467

ν_j	ϱ_n	$S^{1)}$	$S^{2)}$
614	a0,46	b0,38	
856	a0,18	b1,1	
a912	a0,77	b0,68	
a930	a0,71	b1,1	
999,5	0,23	6,6	
1008,5	0,46	1,3	
1105,5	0,51	12	45
1112	0,45	15	
1144	0,48	97	210
1180	0,51	34	66
1237	pol	0,2	
1292,5	0,47	1,3	
1309,5	0,45	5,2	b9,8
a1311	0,70	1,8	
1345	0,46	45	132
1374	0,29	3,5	
1410	0,56	29	51
1447	0,52	74	113
1468,5	0,53	60	71
1490	0,56	42	54
1592/94	0,58	58	136

XIV
p-Methoxyazobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 74,5

ν_j	ϱ_n	S
a547	a0,69	b0,15
615,5	a0,47	b0,60
626	a0,52	b0,30
831,5	0,57	1,7
a928	0,86	b1,1
990	pol	b0,38
1001	0,29	7,0
1103,5	0,60	2,0
1147	0,41	120
1157	a0,67	4,7
1181,5	0,49	13
1185	0,44	29
1234	0,47	2,6
1251	0,28	4,7
1295,5	0,45	3,0
1308,5	0,57	8,2
1316,5	0,41	5,4
a1367	a0,67	b1,1
1416,5	0,49	71
1444,5	0,52	96
1467,5	0,57	96
1486	0,48	16
1501	0,48	2,4
1588	0,29	8,3
1594	0,59	12
1605	0,53	26

IX
p-Hydroxyazobenzol in CH_3OH

1) He-Ne-erregt, r = 83,8
2) Hg-c-erregt , r = 117,6

ν_j	ϱ_n	$S^{1)}$	$S^{2)}$
615,5	-	-	
637	-	-	
837	a0,28	b2,0	
926	-	-	
1000,5	0,52	8,5	
1069	a0,31	b1,5	
1140,5	0,47	120	240
1153,5	0,48	7,7	
1183,5	0,50	45	83
1238	a0,21	b3,8	
1278	a0,21	b5,3	
1312	0,52	13	b26
1433,5	0,53	210	410
1468,5	0,61	72	120
1485	0,55	21	
1593	0,62	31	} 120
1608	0,66	21	}

IX
p-Hydroxyazobenzol in CH_3OH + 10% 0,1n NaOH

He-Ne-erregt, r = 83,8

ν_j	ϱ_n	S
a500		
551		
a616		
a800		
839		
1000,5	0,37	12
1142	0,46	210
1157	0,58	11
1185	0,52	69
a1237	a0,81	b6,0
1279	a0,43	b13
1304	a0,68	b5,0
1312	0,55	21
1409	0,46	120
1434,5	0,51	170
1468,5	0,55	120
1484,5	0,57	19
1593	0,56	56
1607,5	0,52	28

XII
p-Hydroxy-$^{15}N=^{15}N$-azobenzol in CH_3OH

He-Ne-erregt, r = 404

ν_j	ϱ_n	S
1000,5	0,31	16
1137	0,47	190
1155	0,59	b14
1181	0,58	56
1286	0,51	13
1310	0,64	34
1399,5	0,51	350
1446	a0,80	b14
1463	0,72	82
1591	0,70	82
1605	0,70	45

X
p-Hydroxy-N=^{15}N-azobenzol in CH_3OH

He-Ne-erregt, r = 202

ν_j	ϱ_n	S
1000,5	0,30	10
1139,5	0,46	100
a1155	a0,64	b3,6
1181,5	0,54	33
1311	0,48	12
1418	0,48	170
1449	a0,80	b5,4
1464,5	0,64	54
1591,5	0,55	35
1606	0,63	18

XI
p-Hydroxy-^{15}N=N-azobenzol in CH_3OH

He-Ne-erregt, r = 265

ν_j	ϱ_n	S
1000,5	0,29	9,8
1138,5	0,47	130
1156,5	0,54	b10
1182	0,54	48
1242,5	a0,46	b9,9
1311	a0,37	b13
1418	0,55	230
1448,5	a0,80	b15
1464,5	0,52	70
1590,5	0,55	42
1605	0,40	21

XI
p-Hydroxy-^{15}N=N-azobenzol in CH_3OH + 10% 0,1n NaOH

He-Ne-erregt, r = 550

ν_j	ϱ_n	S
1000,5	0,25	12
sh1131 / 1139	0,51	18
1151	0,62	b12
1185	0,54	45
1295	0,44	b10
1310	0,41	23
1383	0,47	70
1390	0,47	97
1419	0,54	140
a1449 / 1463	0,67	110
1590	0,68	50
1605,5	0,65	16

XVII
p-,p'-Dichlorazobenzol

1) He-Ne-erregt, r = 323
2) Hg-c-erregt, r = 1018

ν_j	ϱ_n	$S^{1)}$	$S^{2)}$
624,5	a0,82	b1,1	
919	a0,73	b1,6	b2,3
1000	a0,35	b0,82	
1009	0,37	1,6	b4,9
1091,5	0,33	13	b18
1145,5	0,46	82	150
1181	0,47	28	45
1270	0,69	1,7	
1280	0,52	1,6	
1299	0,48	4,7	
1310	a0,52	3,2	
1324,5	0,37	5,1	b16
1365	0,39	1,8	
1400	0,41	31	62
1458	0,53	120	210
1483,5	0,56	28	51
1581	0,74	5,7	
1588,5	0,50	29	88

XIII
o-Hydroxyazobenzol

He-Ne-erregt, r = 32,6

ν_j	ϱ_n	S
290	0,48	0,94
427,5	0,36	1,8
501	0,68	0,74
575	0,63	1,1
641	0,57	0,63
689	0,86	0,56
856	0,54	1,7
943	a0,23	b0,65
1001,5	0,31	6,9
1031	0,23	2,9
1113	0,56	2,9
1146	0,55	61
1159	0,31	29
1184,5	0,52	40
1191	0,20	17
1207	a0,35	b4,1
1217,5	0,44	17
1241	0,36	14
1288	0,43	2
1312,5	0,56	11
1322,5	0,44	47
1363	0,53	78
1420	0,47	230
1459,5	0,51	11
1473	0,41	7,3
1487,5	0,63	16
1596	0,51	35
1616	0,67	6,0

XV
Benzol-(1azol)-naphthyl-4-phenylamin in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 179,5

ν_j	ρ_n	S
392	a0,46	b8,2
413	a0,67	b9,2
480	0,64	30
510	0,75	26
612	a0,61	b18
647	a0,75	b17
a740	-	-
a795	-	-
1000,5	0,33	70
1039,5	-	-
1063	0,53	49
1143,5	0,47	530
a1172	0,46	74
1192,5	0,45	470
a1230	a0,32	b49
1256	0,33	55
1273	0,41	120
1309,5	0,43	180
a1327	0,32	110
1334,5	0,35	150
1367	0,31	89
1395	0,31	220
1424	0,35	1400
1462	0,56	370
1486	0,74	52
1575	0,58	180
1595	0,45	100
1603	0,70	110

XVI in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 169,3

ν_j	ρ_n	S
390	0,47	14
410,5	a0,69	b13
477	a0,61	b16
508	0,79	17
606	0,68	30
640	a0,81	b18
a756	-	-
788	-	-
998	0,31	100
a1050	pol	-
1061	0,41	56
1141	0,61	450
1172	0,48	93
1189	0,54	400
a1220	0,76	48
a1252	0,44	41
1272,5	0,46	190
1307	0,51	210
1325	0,50	120
1337	0,46	160
1364	0,32	62
1391,5	0,54	520
1411,5	0,57	910
1457	0,53	210
1472	0,77	53
1573	0,54	210
1594	0,50	150
1603	0,47	b92

XVIII
p-Chlor, p'-hydroxyazobenzol
in CH_3OH

He-Ne-erregt, r = 217

ν_j	ϱ_n	S
1009	0,31	b6,9
1140	0,43	220
a1152	a0,50	b15
1183	0,45	84
1239	a0,31	b4,5
1281	a0,26	b8,9
1307	0,48	15
1372	0,46	9,1
1399,5	0,46	95
1438	0,48	320
1460	0,46	170
1481	0,66	38
1515	a0,55	b10
1587,5/96	0,52	72
1605	0,65	34

XIX in CH_3OH

He-Ne-erregt, r = 328

ν_j	ϱ_n	S
1010	0,56	22
1137	0,48	180
1151	a0,35	b31
1182	0,61	77
1395	0,59	130
1428	0,55	230
1451	0,68	57
a1470	pol	10
a1588	pol	-

XXXI
2-Benzol-azo-benzthiazol
in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 126

ν_j	ϱ_n	S
504,5	0,53	3,1
613/20	0,55	2,6
698	0,57	1,9
710	0,29	5,0
a835	0,78	2,1
875	a0,77	b1,3
885	a0,22	b2,7
a988	a0,30	b1,4
1002,5	0,37	12
1014,5	0,36	9,0
1065	0,46	48
1124	0,47	65
1153,5	0,45	120
1184	0,47	200
1209,5	0,50	15
1245	0,48	54
1282,5/84,5	0,46	51
1312,5	0,56	17
1319,5	0,43	b6,9
1379	0,74	6,2
1405	0,55	60
1415,5	0,48	440
1442	0,51	80
1464	0,52	76
1484	0,44	6,5
1508	0,46	10
1558,5	0,65	10
1586,5	0,69	11
1595,5	0,62	29

XX

p-Nitro,-p'-dimethylaminoazobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 3300

ν_j	ϱ_n	S
544	a0,5	b9,5
815	a0,59	b50
914	a0,65	b9,7
1007,5	0,29	29
1105,5	0,30	380
sh1128 / 1138,5	0,31	850
1194	0,32	170
1292,5	0,38	40
1313	0,28	160
a1326	a0,74	b34
1340	0,33	710
1366	0,27	190
a1379	a0,45	b39
1397,5	0,30	780
1425	0,32	410
1446	0,32	380
a1466	a0,55	b35
1588,5	0,24	410
1603	a0,44	b65

XXI in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 3900

ν_j	ϱ_n	S
544	pol	8,0
815	a0,45	b85
914	pol	b14
1007,5	0,43	48
1105,5	0,48	800
1136,5	0,52	1600
1184	-	-
1194	0,55	250
1235	pol	-
1290	0,33	110
1311	0,57	330
1325	0,55	140
1340	0,50	1400
1363	0,60	570
a1373	a0,46	b160
1388,5	0,55	1400
1421,5	0,52	440
1442	0,59	270
1588,5	0,54	730
1602,5	0,59	84

XXII
m-Nitro-,p'-dimethylaminoazobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 1250

ν_j	ρ_n	S
512,5	a0,55	b6,6
681,5	0,60	4,1
818,5	0,56	20
a881	a0,46	b7,0
999	0,43	31
1074,5 1081	0,56	63
a1120	a0,33	b24
a1125	a0,46	b39
1146	0,52	560
1192	0,52	160
a1220	a0,57	b5
a1244	a0,46	b10
1273	0,49	43
1313	0,48	69
1351	0,48	68
1359 1367	0,45	110
1409	0,50	670
1417,5	0,60	310
1448	0,54	160
1452	0,55	170
1475	0,71	27
1603/05,5	0,55	140

XXIII
o-Nitro-,p'-dimethylamino-azobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 727

ν_j	ρ_n	S
519	pol	b4,3
670	a0,50	b5,7
820	0,52	27
856	a0,33	b14
916	-	-
940	-	-
1034	a0,33	b13
1083	0,47	20
sh1117 1132,5	0,44	410
1147	0,58	300
1195,5	0,60	140
1262,5	0,63	180
1312	0,52	110
1362,5	0,50	220
1408,5	0,51	610
1418	0,59	530
1438	0,56	58
1458	0,59	300
1606	0,58	180

XXIV
Benzalanilin in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 22,5

ν_j	ϱ_n	S
a137	-	-
249	0,50	0,55
409,5	0,40	b0,16
540,5	a0,26	b0,10
616,5	0,81	0,38
650,5	0,08	b0,24
831	0,62	0,63
873	0,86	0,53
916	0,84	0,27
961	0,55	0,18
973,5	0,37	1,8
988	0,20	0,53
1000	0,12	6,8
1025	0,12	0,94
1071,5	a0,18	b0,18
a1104	a0,18	b0,17
1156	0,69	1,5
1168,5	0,41	11
1191	0,37	14
1232	a0,29	0,26
1244	a0,37	0,12
1295	0,61	0,47
1312	0,40	1,1
1328	0,62	0,19
1368	0,29	1,4
1451,5	0,44	2,3
1484,5	0,44	3,4
1579,5	0,51	17
1592	0,42	35
1600	0,75	5,8
1620,5	0,60	2,4
1628,5	0,40	37

XXIV
Benzalanilin in H_2SO_4 (97 %)

He-Ne-erregt, konz.Lösung

ν_j	ϱ_n	$S^{+)}$
615	a0,65	b1,1
825	a0,66	b2,7
895	0,62	3,1
915	0,09	16
1003	0,04	6,8
1027	0,39	9,6
a1048	0,31	4,3
a1130	a0,36	b2,5
1169	0,43	7,2
1182/90,5	0,41	61
1336	0,43	2,8
1375,5	0,46	16
a1402	0,70	b5,4
1420	0,44	37
1459,5	0,69	3,4
1478	0,47	7,0
1494,5	0,50	9,8
1591	0,51	100
a1600	0,55	12
a1650	0,37	13
1662	0,47	87

+) Normierung:
S(1003 cm^{-1}): = 6,8

XXV
Azoxybenzol in CCl_4

1) He-Ne-erregt, r = 17,2
2) Hg-c-erregt, r = 80,8

ν_j	ϑ_π	$S^{1)}$	$S^{2)}$
183	0,67	b0,11	
381	pol	b0,04	
403	pol	b0,05	
520	0,41	0,11	
558	dep	b0,075	
615	0,70	0,39	0,46
676	0,40	0,17	
687	0,62	0,44	
828	0,36	0,49	
908	<0,06	b0,75	
922	pol	b0,14	
987	0,21	0,55	
998,5	0,15	4,8	8,8
1003	0,23	2,5	
1023,5	0,59	1,1	
a1044	pol	b0,11	
1074,5	0,26	0,47	
1095,5	0,33	3,5	5,0
1104	0,26	2,4	4,0
1144	0,77	0,17	
1152,5	0,62	0,70	1,8
1163	0,61	0,85	
1174,5	0,37	3,2	5,1
1212	0,45	1,7	1,7
1275	0,44	29	41
1300	0,41	8,7	12
1330,5	0,41	44	66
1373	0,46	0,17	
1402	0,59	0,16	
1439,5	0,46	21	24
1480,5	0,51	28	39
1572,5	0,50	7,3	8,2
1591/93	0,56	20	28

XXVIII
p-,p'-Dimethoxyazoxybenzol

He-Ne-erregt, r = 153,8

ν_j	ϑ_π	S
610	pol	b0,8
633	pol	b0,6
a650	pol	b0,3
a730	a0,46	b0,52
a835	a0,64	b1,3
852,5	a0,50	b1,9
913	0,30	4,5
1099	0,39	14
1114,5	0,45	3,5
1158	0,52	1,9
1171	0,37	15
1183	0,31	3,5
a1222	a0,62	5,7
1250	0,44	2,4
1277,5	0,46	4,7
1283	0,47	5,5
1303	a0,67	4,1
1322	0,54	35
1334,5	0,43	68
1413	0,48	27
1461,5	0,45	25
1470	0,51	40
1497	0,50	25
1570,5	0,57	1,2
1600,5	0,43	48
1608,5	0,74	12

XXVI in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 40

ν_j	ϱ_n	S
a553	0,13	0,2
615	0,72	0,31
631	0,67	0,42
a675	0,57	0,99
720	0,75	0,80
831,5	0,41	1,7
846	0,21	b2,2
911	0,13	2,5
987	<0,18	b0,20
1003,5	0,15	4,9
1023	a0,11	b0,68
1096	0,35	12
1113	0,41	2,3
1161,5	0,46	9,5
1172	0,36	9,3
a1181	0,29	b2,4
a1214	0,36	b2,2
a1225	0,56	b2,1
1249	0,49	28
1276	0,54	90
1300	0,59	4,3
1308	0,45	3,5
1327,5	0,46	72
1339	0,31	16
1419	0,35	13
1439,5	0,51	9,3
1444,5	0,51	24
1478,5	0,51	45
1498	0,56	11
1570	0,57	10
1589,5	0,60	25
1601	0,57	28

XXVII in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 81

ν_j	ϱ_n	S
615	0,67	0,81
627	0,81	1,1
675	0,47	2,0
726	0,59	1,4
832	0,46	2,2
846,5	0,28	2,0
910,5	0,20	5,3
998,5	0,33	7,6
1003	0,15	4,0
1025	a0,18	b1,4
1075	a0,18	b0,93
1097	0,33	20
1104,5	0,43	6,4
1112	0,39	3,5
1162	0,54	10
1173	0,37	16
1181	0,39	2,7
1212	0,68	5,7
1249,5	0,45	24
1256	0,65	4,8
1277	0,46	140
1300	0,50	18
1330,5	0,46	190
1415	0,55	22
1421	0,55	5,1
1440	0,36	6,4
1445,5	0,33	19
1449	0,43	15
1462/67	0,47	29
1480	0,54	70
1500	0,62	16
1571,5	0,64	22
1591,5	0,60	41
1597,5	0,60	41
1609	0,46	14

XXIX
4-N-Pyridinazobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 41,5

ν_j	ϱ_n	S
612	pol	-
990	a0,25	b3,2
1001	a0,26	b4,7
1147,5	0,47	39
1175	0,48	27
a1310	pol	< 2
1322	pol	< 5
1405	pol	< 2
1447,5	0,45	40
1469	0,53	39
1491	0,55	24
1586	0,69	12
1592	0,74	7,0
1586/92	0,72	19

XXX
2-N-Pyridinazobenzol in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 25,1

ν_j	ϱ_n	S
614	a0,78	b0,55
625	a0,50	b0,50
915	a0,83	b0,64
933	a0,67	b0,54
991	0,26	4,6
1000	0,26	4,6
1643,5	0,51	1,0
1091,5	0,35	2,7
sh 1140 / 1149	0,50	28
1185	0,50	32
1220	0,59	3,0
1291,5	0,57	2,2
1311	0,51	4,2
1334	0,60	2,3
1421	0,53	25
a1442	a0,45	b2,9
1450	0,56	14
a1470	0,69	b1,8
1478,5	0,50	16
1493	0,53	28
1571	0,66	2,9
1583,5	0,57	2,2
1588/93	0,65	9,6

XXXII in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 1o4,4

ν_j	ϱ_n	S
239	a0,78	b0,66
313	a0,55	b1,3
358,5	a0,84	b1,1
415	a0,18	b0,66
564,5	0,39	3,0
a598	a0,40	b0,71
659,5	0,33	1,3
746	0,37	2,4
823,5	0,86	3,2
893	0,53	1,9
1019	0,86	b0,54
1056	0,44	2,6
1088,5	0,65	2,6
1105	0,36	8,9
1128	0,44	30
1139,5	0,37	21
1157,5	0,50	85
1204	0,44	36
1245	0,47	32
1266,5	0,46	10
1292	0,48	7,0
a1360	a0,25	b1,9
1380	0,48	48
1435	0,50	140
1561	0,64	9,7
1576,5	0,61	27
1600	0,46	36

XXXIII
Azodicarbonsäurediäthyl-ester in CCl_4

He-Ne-erregt, r = 0,137

ν_j	ϱ_n	S
216	a0,23	b0,013
258,5	0,25	0,11
310,5	<0,11	b0,014
377	0,40	0,033
407	0,64	0,0099
463	0,62	0,013
a566	a0,37	b0,005
623	0,73	0,019
676	<0,11	<0,01
703	a0,28	b0,004
791,5	0,23	0,054
810	0,50	0,013
853,5	0,20	0,32
866,5	0,20	0,32
935	0,66	0,027
985	0,70	0,036
1021	0,75	0,21
1097,5	0,092	0,17
1116	0,13	0,19
1163	0,39	0,029
a1248	0,28	0,089
1275	0,47	0,16
1301	0,65	0,097
1368	0,39	0,022
1397	0,65	0,080
1452,5	0,78	0,63
1475	0,67	0,10
1551	0,25	0,48
1568	0,25	0,12
1768	0,18	0,81
1780	0,21	0,49
1869	0,62	0,033

Anhang Teil B

Die Übersichtsspektren einiger ausgewählter Verbindungen
(He-Ne-Laser-erregt)

Abb. 1: trans-Azobenzol in CCl_4, r = 37
Abb. 2: ^{15}N-trans-Azobenzol in CCl_4, r = 47,5
Abb. 3: D_{10}-trans-Azobenzol in CCl_4, r = 32,55
Abb. 4: trans-Stilben in CCl_4, r = 40,9
Abb. 5: Azoxybenzol in CCl_4, r = 17,2
Abb. 6: Benzalanilin in CCl_4, r = 22,5
Abb. 7: p-,p'-Dichlorazobenzol in CCl_4, r = 323
Abb. 8: p-Nitro-,p'-dimethylaminoazobenzol in CCl_4, r=3000
Abb. 9: p-Hydroxyazobenzol in CH_3OH, r = 83,5
Abb.10: Azodicarbonsäurediäthylester, rein

Die in den Übersichtsspektren bezeichneten schwachen Linien wurden durch Registrierung bei größerer Empfindlichkeit der Registrieranordnung sicher nachgewiesen.

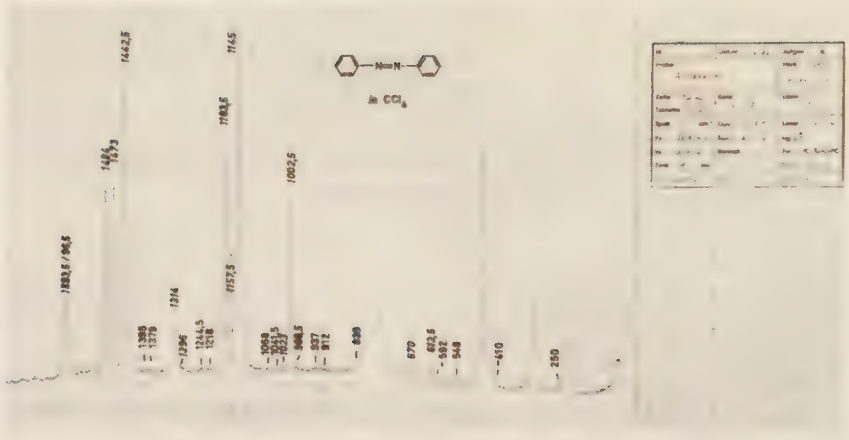


Abb. 1: trans-Azobenzol in CCl_4, r = 37

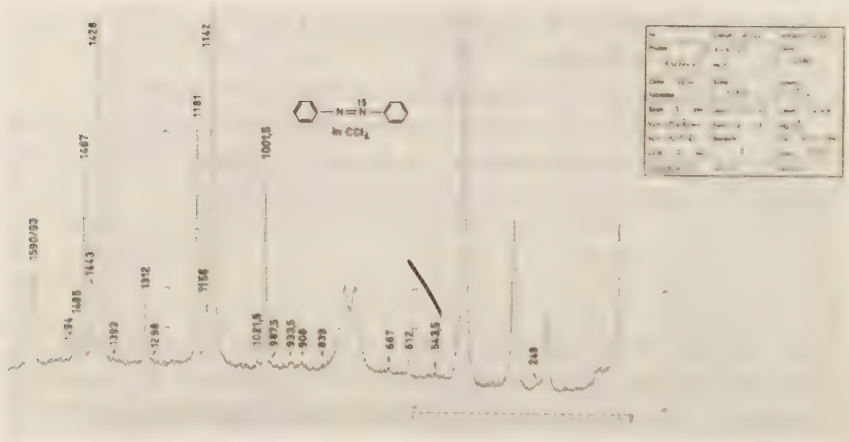


Abb. 2: ^{15}N-trans-Azobenzol in CCl_4, r = 47,5

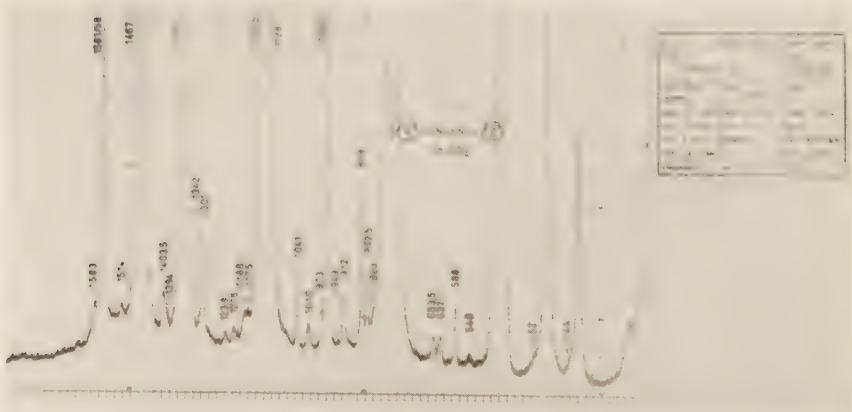


Abb. 3: D_{10}-trans-Azobenzol in CCl_4, r = 32,55

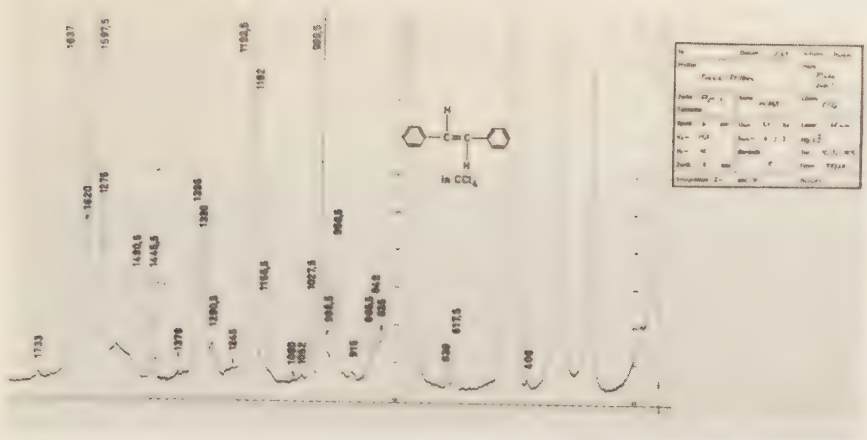


Abb. 4: trans-Stilben in CCl_4, r = 40,9

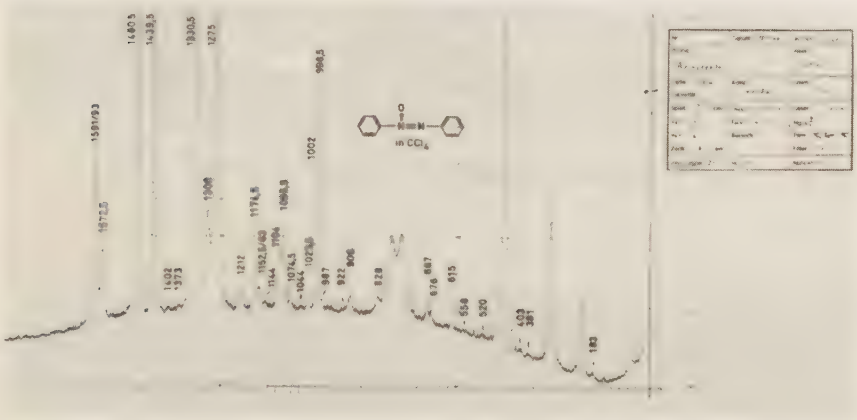


Abb. 5: Azoxybenzol in CCl_4, r = 17,2

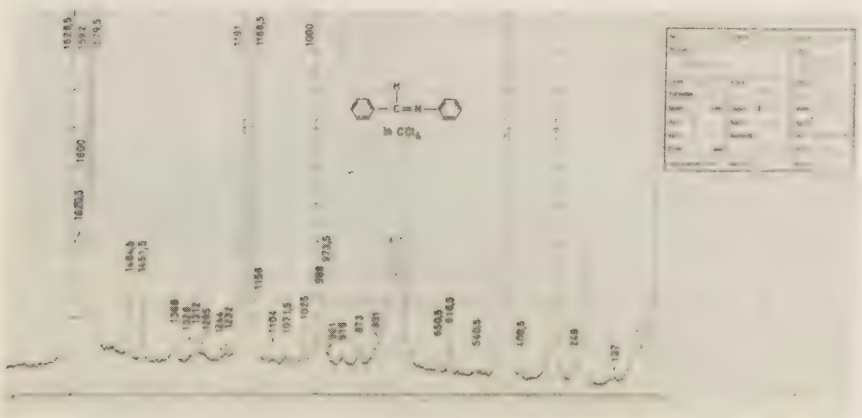


Abb. 6: Benzalanilin in CCl_4, r = 22,5

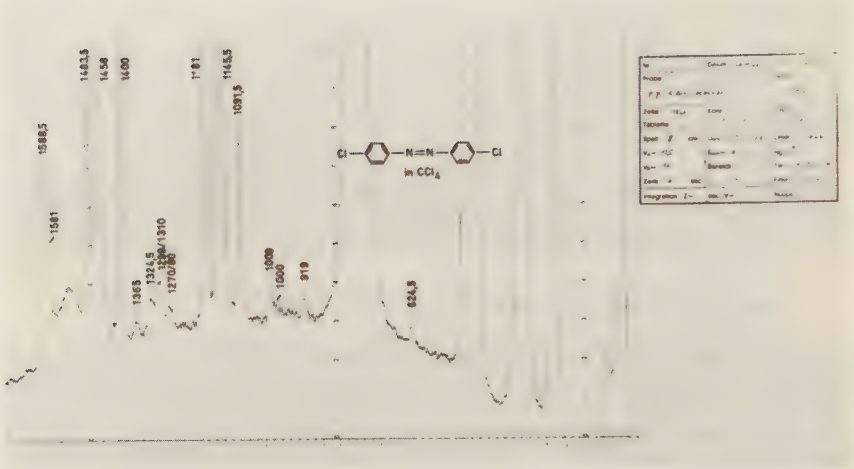


Abb. 7: p-,p'-Dichlorazobenzol in CCl_4, r = 323

Abb. 8: p-Nitro-,p'-dimethylaminoazobenzol in CCl_4, r = 3000

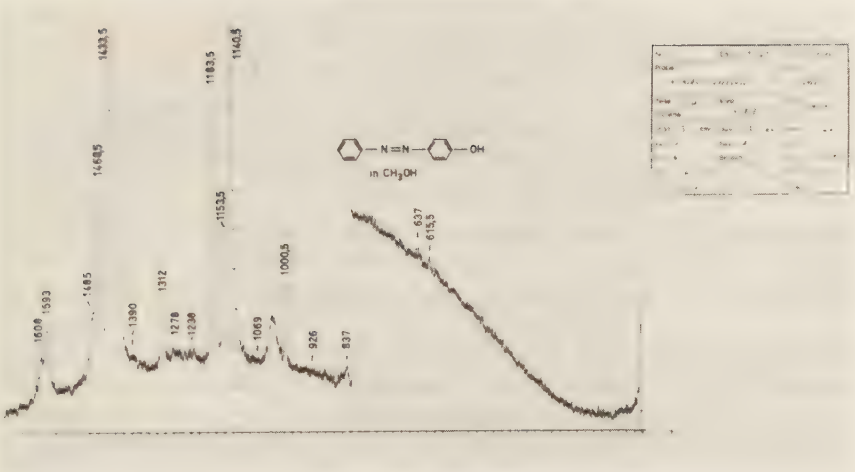


Abb. 9: p-Hydroxyazobenzol in CH_3OH, r = 83,5

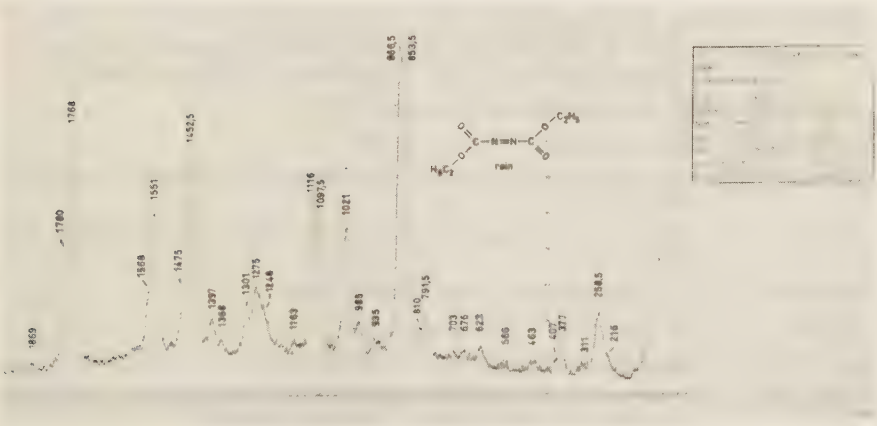


Abb. 10: Azodicarbonsäurediäthylester, rein

Literaturverzeichnis

1 BACHMANN, H.R.: Diplomarbeit München 1967 und unveröffentlichte Untersuchungen

2 BEHRINGER, J.: Z.f.Elektrochemie 62, 544 (1958)

3 BEHRINGER, J.: Z.f.Elektrochemie 62, 906 (1958)

4 BEHRINGER, J.: Theorie der molekularen Lichtstreuung unter besonderer Berücksichtigung resonanznaher und stimulierter Anregung, München (1967). Vgl.auch BEHRINGER,J.,und J.BRANDMÜLLER: Z.f.Elektrochemie 60, 643 (1956)

5 BERNSTEIN, H.J., and G.ALLEN: J.Opt.Soc.Amer.39, 320 (1949); 41, 252 (1951)

6 BIRNBAUM, P.P., J.H.LINFORD, and D.W.G.STYLE: Trans.Farad.Soc. 49, 735 (1953)

7 BOBOVICH, Ya.S., and M.Ya.TSENTER: Optics and Spectr.8, 1 (1960)

8 BRANDMÜLLER, J. und H.Moser: Einführung in die Ramanspektroskopie, Darmstadt (1962)

9 BRANDMÜLLER, J. und H.HACKER: Z.f.Physik 184, 14 (1965)

10 BRANDMÜLLER, J., H.HACKER und H.W.SCHRÖTTER: Chem.Ber. 99, 765 (1966)

11 BRANDMÜLLER, J., K.BURCHARDI, H.HACKER und H.W.SCHRÖTTER: Z.Angew.Physik 22, 177 (1967)

12 BRANDMÜLLER, J., K.BURCHARDI, H.HACKER und H.W.SCHRÖTTER: Z.Angew.Physik 23, 112 (1967)

13 BRANDMÜLLER, J.: Naturwissenschaften 12, 293 (1967)

14 BURCHARDI, K. und H.HACKER: Kolloquium über Fortschritte der Ramanspektroskopie, Magdeburg, Oktober 1966

15 BURCHARDI, K.: Diplomarbeit München (1967)

16 BUYKEN, H.: Dissertation München (1966)

17 BUYKEN, H., K.KLAUSS und H.MOSER: Ber.Bunsenges.Physik.Chem.71, 578 (1967)

18 DAMEN, T.C., R.C.C.LEITE, and S.P.S.PORTO: Phys.Rev.Letters 14, 9 (1965)

19 DUINKER, J.C.: Dissertation Amsterdam (1964)

20 HACKER, H.: Diplomarbeit München (1964)

21 HACKER, H.: Spectrochim.Acta 21, 1989 (1965)

22 HERZBERG, G.: Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic Molecules, Toronto - New York - London (1954)

23 HOFMANN, W. und H.Moser: Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 68,129(1964)

24 JAFFÉ, H.H., SI-JUNG YEH, and R.W.GARDNER: J.Mol.Spectr.2, 120 (1958)

25 KIEFER, W.: Diplomarbeit München (1967)

26 KORTÜM, G. und H.RAU: Ber.Bunsenges.Physik.Chem.68,973(1964)

27 LONG, D.A.: Proc.Roy.Soc.(London) A 217, 203 (1953)

28 LONG, D.A., and D.C.MILNER: Trans.Faraday Soc.54, 1 (1958)

29 MAYANTS, L.S., and B.S.AVERBUKH: J.Mol.Spectr.22, 197(1967)

30 MIKA, N.: Dissertation München (1965)

31 NABERUKHIN, Yu.I.: Optics and Spectr. 13, 278 (1962)

32 PLACZEK, G.: Handbuch der Radiologie VI,Teil 2,Leipzig (1934)

33 SABEL, H.D.: Dissertation Würzburg (1963)

34 SCHORYGIN, P.P.: Iswest.Akad.Nauk,Ser.fis.12,576 (1948)

35 SCHORYGIN, P.P. und L.L.KRUSCHINSKI: Z.f.Physik 150,332(1958)

36 SCHRÖTTER, H.W.: Z.Angew.Physik 12, 275 (1960)

37 STREY, G.: Dissertation München (1964)

38 SUSCHTSCHINSKI, M.M., and W.A.SUBOW: Optics and Spectr. 13, 434 (1962)

39 TSENTER, M.Ya., and Ya.S.BOBOVICH: Optics and Spectr.16,134(1964)

40 WAGNER, H.: Dissertation Dresden (1962)

41 WHELAND, G.W.: Resonance in Organic Chemistry, London (1955)

42 WILSON, E.B., J.C.DECIUS, and P.C.CROSS: Molecular Vibrations, London - New York - Toronto (1955)

43 WOLKENSTEIN, M.W., M.A.ELJASCHEWITSCH und B.J.STEPANOW: Molekülschwingungen, Moskau (1949)

44 WOLKENSTEIN, M.W.: Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle, Leipzig (1960)

Lebenslauf

Als einziges Kind des Elektromeisters Robert Hacker und seiner Ehefrau Johanna, wurde ich am 18. März 1938 in Bayreuth geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1948 in die Oberrealschule zu Bayreuth über, die ich 1957 nach bestandener Reifeprüfung verließ. Im Wintersemester 1957/58 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München, das ich im Februar 1964 mit der Diplomprüfung in Physik abschloß. Meine experimentelle Diplomarbeit (Resonanz-Ramanspektren von Azofarbstoffen) fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller an der Phil.-Theol. Hochschule zu Bamberg an. Zu Ende des Sommersemesters 1964 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle am Lehrstuhl Prof. Brandmüller des damaligen I. Physikalischen Instituts, das 1965 der Sektion Physik der Universität München eingegliedert wurde, beauftragt. Mit den Vorarbeiten zur vorliegenden Dissertation begann ich im Herbst 1964. Die experimentellen Untersuchungen fanden im Sommer 1967 ihren Abschluß.